表面活性剂物理化学

赵国玺 编著

北京大学出版社

表面活性剂物理化学

赵国玺

北京　　出版社

本书系统介绍了表面活性剂的化学结构、分类、特性及其应用，包括界面现象、表面张力与毛细现象等基础知识以及润湿、乳化、起泡、加溶、洗涤作用等基本原理，其中特别着重阐述表面活性剂溶液的物理化学性质——表面性质（吸附）及内部性质（胶团形成）。

本书可作为物理化学、界面及胶体科学等专业师生的教学参考书，也可供从事纺织、选矿、医药、日用化学及油田化学工业的有关人员参考。

表面活性剂物理化学

北京大学出版社出版
（北京大学校内）
新华书店北京发行所发行
89920部队印刷厂印刷
850×1168毫米 32开本 16.125印张 400千字
1984年1月第一版 1984年1月第一次印刷
印数1—12,000册

统一书号：13209·71 定价：2.00元

序

生产发展促进了科学发展，科学发展又使生产进一步提高，这是客观规律。表面活性剂科学也不例外。人们仅能用白土或草木灰水洗涤衣物之日，亦即工业落后之时。生产不断发展，人们在与自然的斗争中逐渐取得自由，制造出洗涤性能较好的肥皂。然而，事物在发展，不会停止在原有的水平上。除日常应用外，生产的发展还要求有能符合不同部门需要、性能更好的“肥皂”。于是“合成洗涤剂”应运而生，其产量、品种不断增加，而应用上也远远超出“洗涤”的范围。至今，此类物质已不能简单以“肥皂”或“洗涤剂”来包括了。表面活性剂科学就随生产发展而蓬勃成长起来。

除了作为日用洗涤剂之外，表面活性剂应用极广。现代许多工、农业生产中，没有表面活性剂则不可想象。不论在石油、煤炭、机械、化学、冶金、材料以及轻工业，还是在农业生产中，莫不皆有表面活性剂的广泛应用。表面活性剂科学与其它科学也有密切联系，特别是在生物物理化学和化学动力学领域中，表面活性剂逐渐成为重要的研究对象。自物质运动的规律分析，表面活性剂在各方面的广泛作用是可以理解的。因为在物质世界中，界面无所不在，而表面活性剂特点之一，即其易富集（吸附）于界面，从而将显著改变界面性质，对界面过程产生影响。实际上，表面活性剂的名称即由此而来。所以，表面活性剂有如此广泛的应用就不足为奇了。

自上述简单介绍，可以看出表面活性剂的研究在实践与理论上的重要性。这也是我们在本书中对表面活性剂进行专门讨论的原因。“表面活性剂物理化学”将分十章叙述：前两章叙述了表

面活性剂的定义，分子结构上的特点，分类（包括简要的表面活性剂化学）；也叙述了一些基础知识（如界面现象，表面张力与毛细现象）及表面张力的测定方法。第三、四、五章介绍了表面活性剂溶液的基本性质——表面性质（吸附）及内部性质（胶团形成），作为认识表面活性剂本质及其作用的基础。其中，鉴于实际应用上的重要性，第五章特别论述了表面活性剂与添加剂的混合溶液性质。第六章讨论了一般不溶膜的表面化学，进而介绍表面活性剂不溶膜的一些性质。第七、八、九三章叙述了表面活性剂的一些基本性质与作用。然而，并不局限于表面活性剂，对润湿、乳化、起泡以及洗涤等作用的一般基本原理也作了初步介绍。在最后一章（第十章）中，试图找出表面活性剂的结构与其性质关系的一些规律，以便在实际应用中选择表面活性剂时有所依据。

各章中列出了一些参考文献，虽然远非全貌，但对于需要进一步了解一些问题的读者，可能有所裨益。

本书主要介绍基础知识，但亦力图兼顾现代进展，于是篇幅有所增加而问题可能尚未阐明，似有画蛇添足之嫌。但“仁者见仁，智者见智”，且因限于编著者水平，文中错误在所难免，谨姑置此以待良言批谬，作为今后改进之依据。

本书前身为原北京大学“表面活性剂”讲义，其中“润湿作用”章由朱珖瑶撰写；赵振国同志参加编写“乳状液”章；本书在“润湿作用”一章中仅略有补充。在此均致谢忱。

作　者

目　录

第一章　绪　　论

1.1　表面活性与表面活性剂

人们在长期的生产实践中发现：某些物质的水溶液，甚至在其浓度很小时，即能使溶剂的表面化学性质大为改变，使之适合于生产上的某些要求：如降低溶剂的表面张力和与其它液体之间的界面张力，增加润湿性能、洗涤性能、乳化性能以及起泡性能等等。日常生活中很早就使用的肥皂（主要是脂肪酸钠盐），就是这类物质之一。发明、制造肥皂的历史已不可考，但可以肯定，在很早的古代即已有肥皂的应用。大约在一世纪末期，采用了脂肪与木炭和石灰共沸的方法制取肥皂[1]。过去民间常用草木灰水洗净油污衣物，此过程中实际上即有油脂经皂化生成肥皂、从而发生洗涤作用的情况。人们早已利用之作为洗涤剂的皂角，其起主要作用的成分，也是此类能大大改变表面化学性质的物质。

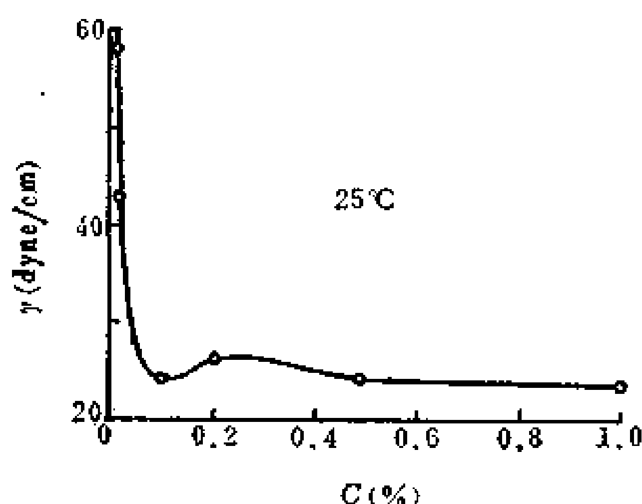


图1.1　油酸钠水溶液的表面张力(25℃)

肥皂这种物质的一个极其显著的特点，是加少量到水中时，就可将水的表面张力下降很多。图1.1示出一典型的肥皂——油酸钠的水溶液的表面张力随浓度变化的情形。在溶液浓度很稀时（0.1%，约0.0033M），即可将水的表面张力自72达因/厘米降低到25达因/厘米左右。一般的钠

盐如NaCl 以及其它无机盐类的水溶液，在浓度较稀时，则对水的表面张力几乎无影响（甚至反而使表面张力有所升高）。

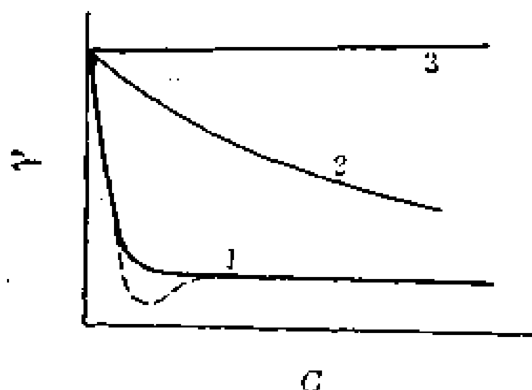


图1.2 各类物质水溶液的表面张力

从大量的实验结果，我们可以把各种物质的水溶液的表面张力与浓度的关系归结为三种类型（图1.2）。一类是表面张力在稀浓度时随浓度急剧下降（曲线1）；另一类是表面张力随浓度逐渐下降（曲线2）；第三类则为表面张力随浓度增加而稍有上升（曲线3）。第1类还有一个特点，即表面张力降至一定程度后（此时溶液浓度仍很小）便下降很慢或不再下降（有时在溶液中含有某些杂质时，可能出现表面张力最低值——如图1.2中虚线所示）。一般肥皂、洗涤剂以及上述的油酸钠等物的水溶液有曲线1的性质；乙醇、丁醇、醋酸等物的水溶液有曲线2的性质；而 NaCl，KNO_3，HCl，NaOH 等无机物的水溶液则有曲线3的性质。

若仅自降低表面张力此一特性而言，我们将能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性（对此溶剂而言）。对于水这一广泛使用的、极其重要的溶剂，上述第1，2类物质即具有表面活性，而第3类物质无表面活性。因此，我们把1，2两类物质称为表面活性物质；第3类则为非表面活性物质。但1，2两类物质又有不同特点。具有1型曲线的表面活性物质称之为表面活性剂，以与具有2型曲线的表面活性物质相区别。这种区分有一定的实际意义和理论意义。就实际意义而言，1类物质即一般广泛应用的肥皂、洗涤剂、石油磺酸盐、乳化剂等；它们一贯就被称作表面活性剂；而2类物质则否。就理论意义而言，二者的溶液结构有根本区别：1类物质在水溶液中，分子能发生缔合而生成“胶团”（第四章中将作详细讨论），而2类物质则否。

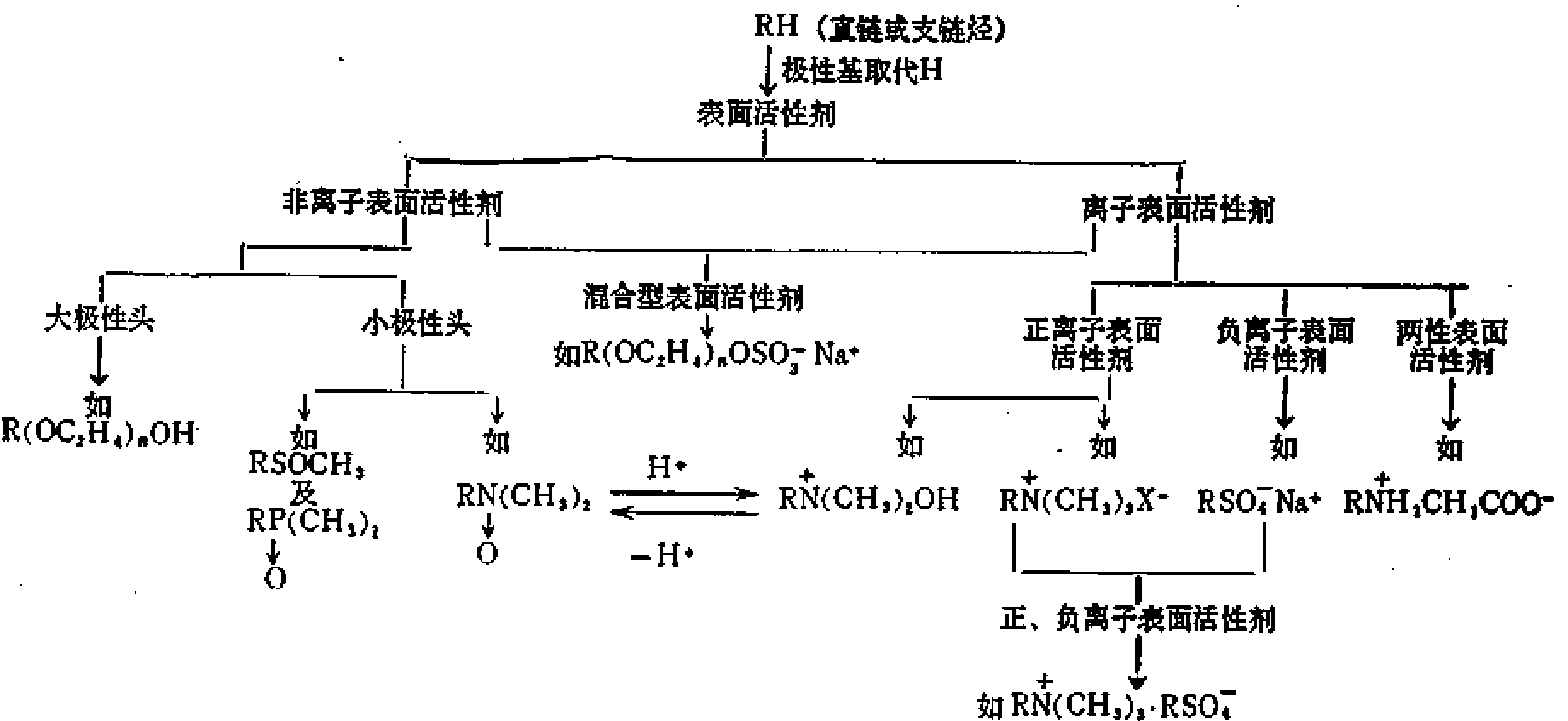
这种自表面活性物质中区分出来的表面活性剂，除了具有很高的表面活性（即在水中加入很少量，溶液的表面张力即可达到很低值）外，同时还具有其它一些生产中所要求的特性，如润湿、乳化、起泡以及洗涤作用等，此也为第2类物质所不易具备的性质。

因此，我们可以说，表面活性剂是这样一种物质，它在加入量很少时即能大大降低溶剂（一般为水）表面张力（或液/液界面张力），改变体系界面状态，从而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡、以及加溶等一系列作用，以达到实际应用要求（这些作用将在以后作进一步的讨论）。

在实际中应用的表面活性剂品种非常繁杂，但总括起来，我们可以把表面活性剂自化学结构上的特点予以简单的归纳。表面活性剂的分子可以看作是在一碳氢化合物（烃）分子上加一个（或一个以上）极性取代基而构成的。此极性取代基可以是离子，也可以是不电离的基团；由此即区分出离子表面活性剂和非离子表面活性剂。下面即将表面活性剂初步分为电解质和非电解质两大类（较详细的分类将在第二章中讨论）。

1.2 表面活性剂的分子结构特点

自上述表面活性剂的简单分类可以看出，不论何种类型，表面活性剂分子一般总是由非极性的、亲油（疏水）的碳氢链部分和极性的、亲水（疏油）的基团共同构成的；而且两部分分处两端，形成不对称的结构。因此，表面活性剂分子是一种两亲分子，具有又亲油又亲水的两亲性质。图1.3即为典型的离子性及非离子性表面活性剂两亲分子的示意。两种表面活性剂的亲油基皆为十二烷基，而亲水基则不同，一为$-SO_3^-$，一为$-(OC_2H_4)_6OH$，这样的分子结构使得此种分子具有一部分可溶于水而另一部分易自水中逃离的双重性质。因此，此种分子就会在水溶液体系中（包括表面、界面）相对于水介质而采取独特的定向排列，并形成一



特殊表面活性剂：如氟表面活性剂、硅表面活性剂、冠醚类大环化合物表面活性剂等。

定的组织结构。这种情况发生于表面活性剂溶液体系，即表现为两种重要的基本性质：溶液表面的吸附与溶液内部的胶团形成（这将是以后要经常讨论的重要课题）。在生命现象中，此种两亲分子的双重性质也起着重要作用，细胞膜（由两亲分子形成组织结构）即为一很好的典型例子。



(a) $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$



(b) $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$

图1.3 "两亲分子"示意

在作为溶剂的水中，水分子通过氢键形成一定的结构（但又不像冰结晶那样完整）。当水中溶解了表面活性剂之后，水中的一些氢键结构将重新排列，亲油基碳氢链周围将有新的结构（不同于水中的结构）形成，即所谓"冰山结构"（iceberg structure）[2]。在此种体系中，若有碳氢链相互靠拢、缔合的现象发生，则"冰山结构"将破坏。此种过程即为一熵增加的过程，水结构减少，体系自比较有序变为比较无序，而过程的焓变化不大。因此，Gibbs 自由能变化为负值，过程易于发生(为一自然过程)。由此看来，此种过程发生的本质主要在于熵增加，故常称之为"熵驱动"过程。在水溶液中非极性基团（如碳氢链）相互靠拢、缔合的作用即所谓"疏水作用"(Hydrophobic Interaction)或"疏水效应"[3,4]。

疏水作用的结果即表现为：在水介质中，非极性分子或基团（即"疏水"分子或基团）之间存在显著的吸引作用。但"疏水"之意，并非指此种非极性分子（或基团）与水分子之间有相斥作用、不存在范德华引力[5,6]；而是说明，在此种非极性分子或基团与水在一起的体系中，存在着非极性分子或基团本身自相缔合

而表现出逃离水介质的热力学趋势。

由于疏水作用，水溶液中的表面活性剂分子的碳氢链有力图脱离水包围的趋势，易于自身互相靠近、聚集起来。表面活性剂分子在水溶液表面上的吸附和在溶液中缔合成为胶团（见图1.4），即为表面活性剂分子自水介质逃离而聚集的行为表现，亦即疏水作用导致表面活性剂在表面上的吸附和在溶液中的胶团形成。某些生物高分子（如蛋白质）在水溶液中的分子构型变化亦与非极性基的疏水效应有关。图 1.5 即示出生物高分子的非极性基团自基本上被水包围的状态转变为脱离水的状态：A 部分表示由于疏水效应形成的高分子疏水内核（相似于表面活性剂胶团内核），B 部分则为两个非极性基接近而形成“二聚体”的少数情况[3]。

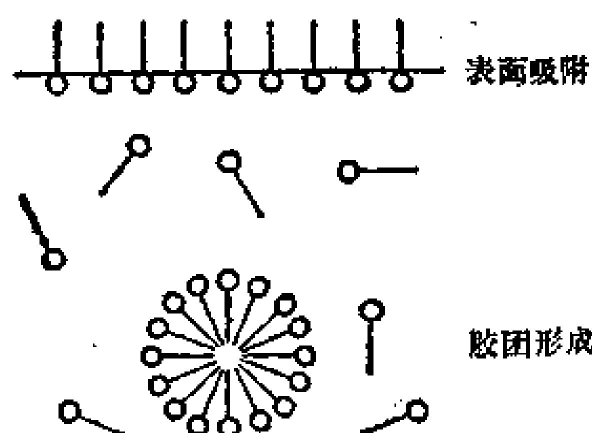


图1.4 表面活性剂溶液的表面吸附与胶团形成（圆圈表示极性头；直线段表示碳氢链）

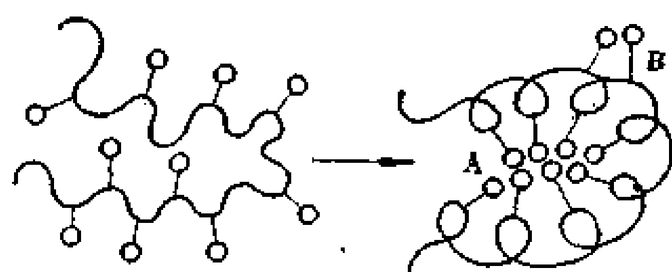


图1.5 生物高分子的分子构型变化示意图（∿∿为高分子的基本骨架，—O表示骨架上的非极性基）

关于疏水作用的本质，不能认为已经十分清楚；实际上仍有不少争论。这是易于理解的，因为对于作为主要组分的水的结构，我们至今仍未能完全了解，当然对于更加复杂的水溶液体系中发生的、与水结构有密切关系的疏水作用，就更不容易认识了。但无论如何，疏水作用是客观存在的规律。从上面的简单介绍可以看出：只要溶质分子具有非极性基团，就会在水溶液中通过疏水作用而有逃离水的趋

势，分子间相互靠拢、缔合，尽可能与水隔离。对于表面活性剂这类有比较大的非极性基团、而且又有较强极性基团的两亲分子，则采取两种逃离水的方式：一是在溶液表面吸附，非极性基与水的接触程度减少，但极性基仍然有强烈的水化作用，与水结合；二是在溶液内部缔合而形成胶团，极性基形成一与水接触的外壳而包非极性基于其内，与水不相接触。此即由于表面活性剂分子结构的特点而在水溶液中产生的必然结果。

1.3 表面张力与表面过剩自由能

表面活性剂是在表面上或界面上起重要作用的物质（前面提到过的润湿、乳化、起泡作用等皆是表面现象或界面现象）。何谓界面？物质的相与相间的分界面即为界面。物质有气、液、固三态，也就可以有气、液、固三相，会组合成气-液、液-液、气-固及液-固界面，一般，把有气相组成的界面称为表面。在多相体系中，界面的问题非常重要；特别在生产实际和生活实际中，界面无所不在，因而对界面现象的认识和研究就有重要意义。在表面活性剂的物理化学中，与固体表面（指固-气界面）关系不大，主要是液体表面、液-液界面上的过程和液-固界面上的过程。液体表面及液-液界面性质则与表面活性剂有直接、密切的关系，反映于实验中容易测得的物理量即表面张力与界面张力。

如果没有外力的影响或影响不大时，液体总是趋向于成为球状，如水银珠和荷叶上的水珠那样。体积一定的几何形体中，球体的面积最小，因此一定量的液体自其它形状变为球形时就伴随着面积的缩小。所以，液体表面有自动收缩的趋势。（如果把一滴水银压扁后再去除压力，则水银珠又会恢复原状。此即自动收缩之例证）。若把液体做成液膜（图1.6），

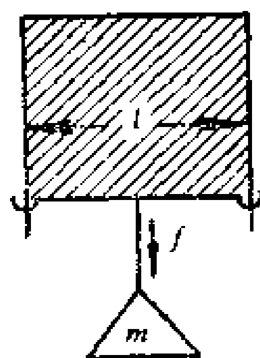


图1.6 表面张力

为保持表面平衡（不收缩），就必须施一适当的、与液面相切的力 f 于宽度为 l 的液膜上。平衡时必有一与 f 大小相等、方向相反的力存在，即表面张力。l 越长，则 f 值越大。此处，$f=\gamma\times l\times 2$（由于膜有两面，故乘以2）。比例系数 γ（表面张力系数）为垂直通过液体表面上任一单位长度、与液面相切的收缩表面的力，常简称为表面张力，是液体的基本物理性质之一。一定成分的液体在一定温度、压力下有一定的 γ 值，通常以达因/厘米或毫牛顿/米（dyne/cm 或 mNm^{-1}）为单位。

液体自动收缩表面的趋势也可自能量的角度来了解。如将图1.6所示的外力 $f=mg$ 减小 df，变为 $m'g$，则液面收缩而上升，同时提升重物 m'。这表示膜收缩时可以作功，就是说有自由能。若上升 δ 厘米，则所做的最大功为

$$W=mg\cdot\delta=\gamma\cdot l\delta=\gamma\cdot a$$

a 为收缩的液面面积，γ 在此为单位液体表面的过剩自由能，称为表面过剩自由能。其意义是增加单位表面积液体时自由能的增值，也就是单位表面上的液体分子比处于液体内部的同量分子的自由能过剩值，通常以尔格/厘米²（erg/cm^2）为单位。不难看出，表面张力与表面过剩自由能同量纲、同数值。

表面过剩自由能（或表面张力）是液体体系的性质，其数值大小随体系成分而异，并随温度改变。一般液体的表面张力大都在100达因/厘米以下；液体金属及熔盐的表面张力则较高，多为几百至几千达因/厘米。一般液体的表面张力随温度上升而降低，少数金属液体（如铜、镉等）具有表面张力随温度而上升的性质。

通常热力学讨论的体系往往忽略表面部分，但在胶体化学中则不能如此，因表（界）面很大（若1毫升水分散成直径为2微米的雾滴，试计算其表面积，并与未分散的水珠表面积比较）。实际上一体系的任何广延数量 y 都应为

$$y=y^b+y^s \qquad (1.1)$$

其中，上角 b 及 s 分别表示体相的（内部的）及表面的。

对于一开放体系（相对于封闭体系），在一般情形中略去表（界）面作用时，则体系内能的微小、可逆变化可用下式表示

$$dU=TdS-PdV+\Sigma\mu_i dn_i \tag{1.2}$$

式中，T 为温度，S 为熵，P 为压力，V 为体积，μ_i 为组分 i 的化学势，n_i 为组分 i 的摩尔数。实际上体系有表面存在时，表面作用和表面功不能忽略，故

$$U=U^b+U^s$$

$$\begin{aligned}dU&=dU^b+dU^s\\&=TdS-PdV+\Sigma\mu_i dn_i+\gamma dA\end{aligned} \tag{1.3}$$

γ 为表面张力，A 为表面积。平衡时，表面与内部的 T、P 及 μ_i 皆相等。自上式，表面张力可定义为

$$\gamma=\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_i} \tag{1.4}$$

其物理意义是在恒容、恒熵的封闭体系中，增加单位表面，体系内能的增值。

自 Helmholtz 功函数(F)和 Gibbs 自由能(G) 的定义，用同样方法可得

$$\gamma=\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_i}=\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_i} \tag{1.5}$$

若仅考虑表面部分，则式(1.4)、(1.5)可写为

$$\gamma=\left(\frac{\partial U^s}{\partial A}\right)_{S^s,V^s,n_i^s} \tag{1.6}$$

$$\gamma=\left(\frac{\partial F^s}{\partial A}\right)_{T,V^s,n_i^s} \tag{1.7}$$

$$\gamma=\left(\frac{\partial G^s}{\partial A}\right)_{T,P,n_i^s} \tag{1.8}$$

式(1.4)—(1.8)皆可作为γ的热力学定义。其物理意义为：在指定条件下，液面增加一个单位时，体系或表面部分的U、F、G的增值。

仅考虑表面部分时，式(1.3)变为

$$dU^s=TdS^s-PdV^s+\Sigma\mu_i dn_i^s+\gamma dA \tag{1.9}$$

若在恒T、P、γ条件下将此式积分，得

$$U^s=TS^s-PV^s+\Sigma\mu_i n_i^s+\gamma A \tag{1.10}$$

亦即

$$G^s=\Sigma\mu_i n_i^s+\gamma A \tag{1.11}$$

若考虑单位表面积的自由能，则

$$\mathscr{G}^s=G^s/A=\Sigma\mu_i n_i^s/A+\gamma \tag{1.12}$$

$\mathscr{G}^s$即单位面积表面部分的Gibbs自由能，即表面自由能。自此式又得

$$\gamma=\mathscr{G}^s-\Sigma\mu_i n_i^s/A \tag{1.13}$$

故γ一般不是表面的自由能，与之相差$\Sigma\mu_i n_i^s/A$。一般说来，$\Sigma\mu_i n_i^s/A$正是表面的分子如同处于内部的分子一样所具有的自由能值(因表面分子与内部分子的化学势μ_i相同）。自式(1.13)可知，γ为这些处于表面上的分子与它们处于内部时相比所具有的自由能过剩值。一般文献中常称γ为表面自由能，实际应称为表面过剩自由能（表面自由能应是$\mathscr{G}^s$),对此应予注意。

自功函数F的定义，当一定体积的液体改变形状时

$$dF=d(U-TS)=-SdT+\gamma dA \quad (dV=0,\ dn_i=0)$$

因dF是全微分，故

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V,A}$$

根据式(1.5)：

$$\gamma=\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V}-T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V}$$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V}+T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V,A}$$

或

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V}=\gamma-T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V,A} \tag{1.14}$$

自定义 $G=H-TS$，以相同方法可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,P}=\gamma-T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{P,A} \tag{1.15}$$

式(1.14)及(1.15)代表在指定情形下将液面扩大1单位时体系能量及焓量增加的数目。通常液体的 H 和 U 很相近，故式(1.14)与(1.15)实际是一样的。

液体的压力与曲率——Laplace 公式

若自一小管吹出一肥皂泡，停止吹气并让小管另一端连通大气后，则可见肥皂泡缩小以至消失。这说明气泡内外有压力差。自小管挤出一小液珠的情形亦如此。此种压力差与曲面的曲率半径有关。设有一液珠，其半径为 R，珠内的压力为 P，珠外的压力为 $P_{外}$。当液珠体积有微小的增加时(dV)，同时表面积增加 dA。

在此过程中，

$$dU=(P_{外}-P)dV+\gamma dA=0$$

故得

$$(P-P_{外})dV=\gamma dA$$

对于球体

$$\frac{dA}{dV}=\frac{8\pi RdR}{4\pi R^2dR}=\frac{2}{R}$$

故得

$$\Delta P=(P-P_{外})=2\gamma/R \tag{1.16}$$

此式表示：(1)R越小，则ΔP越大；(2)若液面是凹的，则ΔP为负值；(3)若液面是平的，则 $\Delta P=0$。

如果液面不是球形的一部分而是任意曲面，设曲面的主要半

径为 R_1 和 R_2，曲面的曲率为 $\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$。曲面两边的压力差



图1.7 球状液滴的内外压差与半径

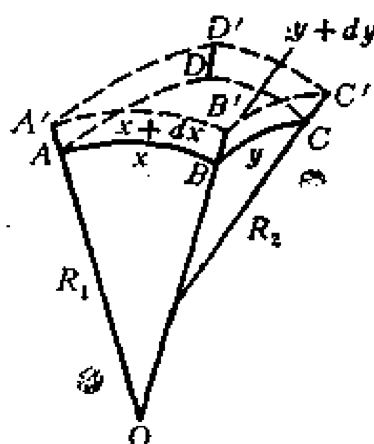


图1.8 非球形曲面

与曲率的关系可导出如下：平衡时使液面扩大无限小量，即 $x\to x+dx$，$y\to y+dy$，$z\to z+dz$。扩大液面所需之功为 $(xydz)\Delta P$，这等于面积扩大所引起的表面自由能（过剩）的增值 γdxy，即

$$\begin{aligned}\Delta P\cdot xydz &= \gamma dxy\\ &= \gamma(xdy+ydx)\end{aligned}$$

因 $\triangle AOB$ 与 $\triangle A'OB'$ 相似

$$\frac{x+dx}{R_1+dz}=\frac{x}{R_1}=\frac{dx}{dz}$$

即
$$dx=xdz/R_1$$

同理
$$dy=ydz/R_2$$

所以

$$\Delta P\cdot xydz=\gamma(xdy+ydx)=\gamma\left(\frac{xydz}{R_2}+\frac{xydz}{R_1}\right)$$

即

$$\Delta P=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \tag{1.17}$$

这就是著名的 Laplace 公式。当液面为球形时，此式变为式(1.16)。

1.4 表面张力的测定

表面张力是液体的重要性质，也是表面活性剂溶液非常重要的性质。以其确定表面活性剂的表面活性，并计算表面活性剂在溶液表面的吸附量，从而能够了解表面活性剂在界面过程中所起作用的机理。测定表（界）面张力的方法极多，在此仅对几种常用的、比较简便而又有一定准确程度的方法予以介绍。

1. 滴体积（滴重）法

这是一个相当精确而又可能是最方便的方法之一。若自一毛细管滴头滴下液体时，可以发现液滴的大小（用体积或重量表示）和液体表面张力有关：表面张力大，则液滴亦大。早在1864年，Tate 就提出了表示液滴重量(W)的简单公式：

$$W = 2\pi r\gamma \tag{1.18}$$

r 为滴头的半径。此式表示支持液滴重量的力为沿滴头周边（垂直）的表面张力。但是此式实际是错误的，实测值比计算值低得多。对液滴形成的仔细观察揭示出其中的奥秘：图 1.9 是液滴形成过程的高速摄影的示意。由于发展出的细颈是不稳定的，故总是从此处断开，只有一部分液滴落下，甚至可有40％的部分仍然留在管端而未落下。此外，由于形成细颈，表面张力作用的方向与重力作用方向不一致，而成一定角度，这也使表面张力所能支持的液滴重量变小。因此，须对式(1.18)加以校正，即

$$W = 2\pi r\gamma f \tag{1.19}$$

$$\gamma = \frac{W}{2\pi r f} = \frac{W}{r}F \tag{1.20}$$

式中，f 为校正系数，$F = \frac{1}{2\pi f}$ 为校正因子。式(1.20)即自滴重求表面张力的公式。一般在实验室中，自液滴体积求表面张力更为方便，此时式(1.20)可变为

$$\gamma=\frac{V\rho g}{r}F \tag{1.21}$$

V 为液滴体积，ρ 为液体密度，g 为重力加速度常数。自液滴体积 V 的测量数值，即可从此式求出表面张力值。

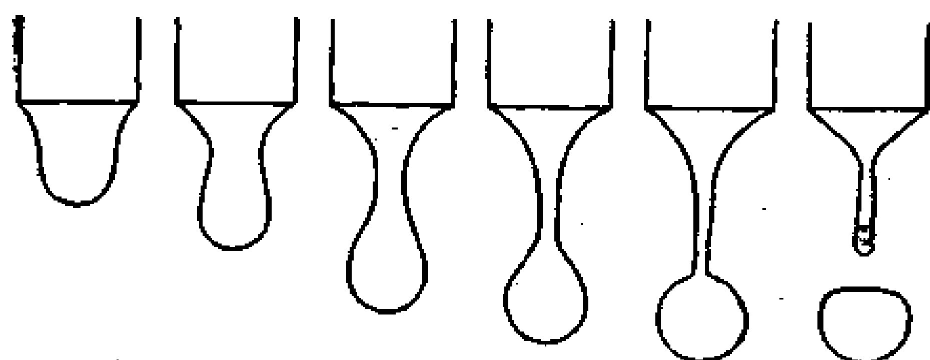


图1.9 落滴的高速摄影（示意）

一种极方便而又经济的测量滴体积的仪器示于图 1.10 中。

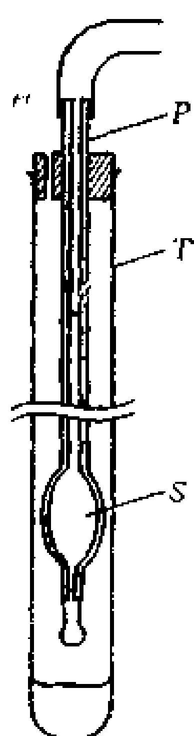


图1.10 滴体积测定管

主要是利用一刻度移液管 P(0.1—0.2毫升，可读至 0.0002 毫升）制成。管端经仔细磨平并用显微装置测定出其直径($2r$)。当液体自管中滴出时，可直接自刻度读出液滴的体积。管中充有液体(S)试样，管 P 置于一长玻管(T)中，玻管再置于恒温槽中。滴管上端用橡皮管与液滴滴落控制装置（如针筒或打气球）相连，以调节液滴滴落速度。

从滴体积数值，可据式(1.21)计算出表面张力。Harkins和Brown[7]自精确的实验与数学分析方法找出 f 值的经验关系，得出 f（或 F）是 $r/V^{\frac{1}{3}}$ 或 V/r^3 的函数。他们作出了 f-$r/V^{\frac{1}{3}}$ 的关系曲线，对于计算表面张力提供出校正因子数据。以后，又经一系列改进和补充，逐步得出了较为方便而完全的校

正因子，列于表1.1中。

表1.1　滴体积法测定表面张力之校正因子F数值表

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
37.04	0.2198	18.66	0.2296	10.62	0.2395	6.641	0.2482
36.32	2200	18.22	2300	10.48	2398	6.530	2485
35.25	2203	17.94	2303	10.27	2401	6.458	2487
34.56	2206	17.52	2307	10.14	2403	6.351	2490
33.57	2210	17.25	2309	9.95	2407	6.281	2492
32.93	2212	16.86	2313	9.82	2410	6.177	2495
31.99	2216	16.60	2316	9.63	2413	6.110	2497
31.39	2218	16.23	2320	9.51	2415	6.010	2500
30.53	2222	15.98	2323	9.33	2419	5.945	2502
29.95	2225	15.63	2326	9.21	2422	5.850	2505
29.13	2229	15.39	2329	9.04	2425	5.787	2507
28.60	2231	15.05	2333	8.93	2427	5.694	2510
27.83	2236	14.83	2336	8.77	2431	5.634	2512
27.33	2238	14.51	2339	8.66	2433	5.544	2515
26.60	2242	14.30	2342	8.50	2436	5.486	2517
26.13	2244	13.99	2346	8.40	2439	5.400	2519
25.44	2248	13.79	2348	8.25	2442	5.343	2521
25.00	2250	13.50	2352	8.15	2444	5.260	2524
24.35	2254	13.31	2354	8.00	2447	5.206	2526
23.93	2257	13.03	2358	7.905	2449	5.125	2529
23.32	2261	12.84	2361	7.765	2453	5.073	2530
22.93	2263	12.58	2364	7.673	2455	4.995	2533
22.35	2267	12.40	2367	7.539	2458	4.944	2535
21.98	2270	12.15	2371	7.451	2460	4.869	2538
21.43	2274	11.98	2373	7.330	2464	4.820	2539
21.08	2276	11.74	2377	7.236	2466	4.747	2541
20.56	2280	11.58	2379	7.112	2469	4.700	2542
20.23	2283	11.35	2383	7.031	2471	4.630	2545
19.74	2287	11.20	2385	6.911	2474	4.584	2546
19.43	2290	10.97	2389	6.832	2476	4.516	2549
18.96	2294	10.83	2391	6.717	2480	4.471	2550

（续）

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
4.406	0.2553	3.018	0.2607	2.148	0.2646	1.433	0.2656
4.363	2554	2.979	2609	2.132	2647	1.418	2655
4.299	2556	2.953	2611	2.107	2648	1.395	2654
4.257	2557	2.915	2612	2.091	2648	1.380	2652
4.196	2560	2.891	2613	2.067	2649	1.372	2649
4.156	2561	2.854	2615	2.052	2649	1.349	2648
4.096	2564	2.830	2616	2.028	2650	1.327	2647
4.057	2566	2.794	2618	2.013	2651	1.305	2646
4.00	2568	2.771	2619	1.990	2652	1.284	2645
3.961	2569	2.736	2621	1.975	2652	1.255	2644
3.906	2571	2.713	2622	1.953	2652	1.243	2643
3.869	2573	2.680	2623	1.939	2652	1.223	2642
3.805	2575	2.657	2624	1.917	2654	1.216	2641
3.779	2576	2.624	2626	1.903	2654	1.204	2640
3.727	2578	2.603	2627	1.882	2655	1.180	2639
3.692	2579	2.571	2628	1.868	2655	1.177	2638
3.641	2581	2.550	2629	1.847	2655	1.167	2637
3.608	2583	2.518	2631	1.834	2656	1.148	2635
3.559	2585	2.498	2632	1.813	2656	1.130	2632
3.526	2586	2.468	2633	1.800	2656	1.113	2629
3.478	2588	2.448	2634	1.781	2657	1.096	2625
3.447	2589	2.418	2635	1.768	2657	1.079	2622
3.400	2591	2.399	2636	1.758	2657	1.072	2621
3.370	2592	2.370	2637	1.749	2657	1.062	2619
3.325	2594	2.352	2638	⋮	⋮	1.056	2618
3.295	2595	2.324	2639	1.705	2657	1.046	2616
3.252	2597	2.305	2640	1.687	2658	1.040	2614
3.223	2598	2.278	2641	⋮	⋮	1.306	2613
3.180	2600	2.260	2642	1.534	2658	1.024	2611
3.152	2601	2.234	2643	1.519	2657	1.015	2609
3.111	2603	2.216	2644	⋮	⋮	1.009	2608
3.084	2604	2.190	2645	1.457	2657	1.000	2606
3.044	2606	2.173	2645	1.443	2656	0.994	2604

（续）

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
0.9852	0.2602	0.8232	0.2557	0.6931	0.2501	0.5904	0.2435
9793	2601	8163	2555	6894	2499	5864	2431
9706	2599	8117	2553	6842	2496	5831	2429
9648	2597	8056	2551	6803	2495	5787	2426
9564	2595	8005	2549	6750	2491	5440	2428
9507	2594	7940	2547	6714	2489	5120	2440
9423	2592	7894	2545	6662	2486	4552	2486
9368	2591	7836	2543	6627	2484	4064	2555
9286	2589	7786	2541	6575	2481	3644	2638
9232	2587	7720	2538	6541	2479	3280	2722
9151	2585	7679	2536	6488	2476	2963	2806
9098	2584	7611	2534	6457	2474	2685	2888
9019	2582	7575	2532	6401	2470	2441	2974
8967	2580	7513	2529	6374	2468		
8890	2578	7472	2527	6336	2465		
8839	2577	7412	2525	6292	2463		
8763	2575	7372	2523	6244	2460		
8713	2573	7311	2520	6212	2457		
8638	2571	7273	2518	6165	2454		
8589	2569	7214	2516	6133	2453		
8516	2567	7175	2514	6086	2449		
8468	2565	7116	2511	6055	2446		
8395	2563	7080	2509	6016	2443		
8349	2562	7020	2506	5979	2440		
8275	2559	6986	2504	5934	2437		

对于一般表面活性较高的表面活性剂水溶液，其密度与水差不多，故用式(1.21)计算表面张力时，可直接以水的密度代替之而无不可允许的误差。对于浓度较大的溶液或各种不同的纯液体，则须测出其密度以计算表面张力。

滴体积法对界面张力的测定亦能很好适用。用上述刻度滴管时，可将滴头插入油中（如油密度小于水溶液时），让水溶液自管中滴下，记录滴体积，按下式计算界面张力

$$\gamma_{12}=\frac{V(\rho_2-\rho_1)g}{r}F \qquad (1.22)$$

γ_{12}即表示界面张力，$(\rho_2-\rho_1)$为两种不相溶液体的密度差，其它符号意义如前。

滴体积（滴重）法对于一般液体或溶液的表（界）面张力测定皆能很好地适用；即使液体对滴头（玻璃或其它材料）不能完全润湿、有一定的接触角（只要不大于90°)时亦能适用，这是优于其它某些方法（如下述之环法、吊片法，以及毛细上升法等）之处。但此法仍非完全平衡之法，故对表面张力有很长的时间效应者（如溶质分子较大的溶液，溶质分子在表面吸附的平衡到达较慢，表面张力到达平衡的时间也较慢)，此法就不甚适宜。

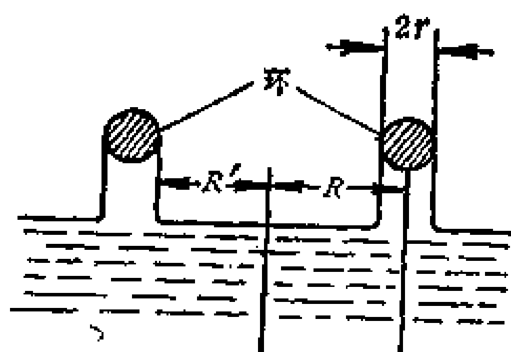


图1.11 环法测表面张力之理想情况

2. 环法

把一圆环平置于液面，测量将环拉离液面所需最大之力，由此可计算出液体的表面张力。假设当环被拉向上时，环就带起一些液体。当提起液体的重量 mg 与沿环液体交界处的表面张力相等时，液体重量最大。再提升则液环断开，环脱离液面。设环拉起的液体呈圆筒形（图1.11)，对环的附加拉力(即除去抵消环本身的重力部分)P 为

$$\begin{aligned}P=mg&=2\pi R'\gamma+2\pi(R'+2r)\gamma\\&=4\pi(R'+r)\gamma=4\pi R\gamma\end{aligned} \qquad (1.23)$$

式中，m 为拉起来的液体重量，R' 为环的内半径，r 为环丝的半径。


图1.12 环法测表面张力之实际情况

实际上，式(1.23)是不完善的，因为实际情况并非如此，而是如图 **1.12** 所示。因此对式(1.23)还需要加以校

正。于是得

$$\gamma=\frac{P}{4\pi R}F \tag{1.24}$$

自大量实验的分析与总结，说明校正因子 F 与 R/r 值及 R^3/V 值有关(V 为圆环带起来的液体的体积，可自 $P=mg=V\rho g$ 的关系求出，ρ 为液体的密度)。F 的数值相当繁杂，列于表1.2中。

环法中直接测定之量为拉力 P。各种能测量力的仪器皆可应用（如一般天平、弹簧丝、扭力丝等），一般最常用的仪器为扭力丝天平。图1.13为此种扭力丝天平(du Noüy天平)的示意图。一根金属杆固定于扭力丝的中部，其长端挂有铂丝制成的环。扭力丝与刻度盘上的指针相连接，有旋扭可以转动扭力丝，使环自液面拉起，直至环与液体突然脱离（随时保持金属杆的水平位置不变），此时指针所指刻度值与环未接触液面时的刻度值（一般调节在零位）之差即为P值，由此按式(1.24)计算出液体的表面张力。

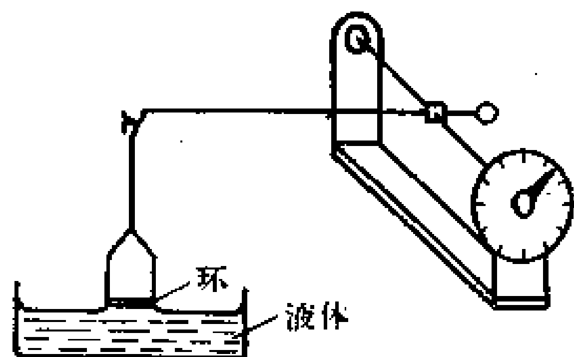


图1.13 du Noüy表面张力计示意图

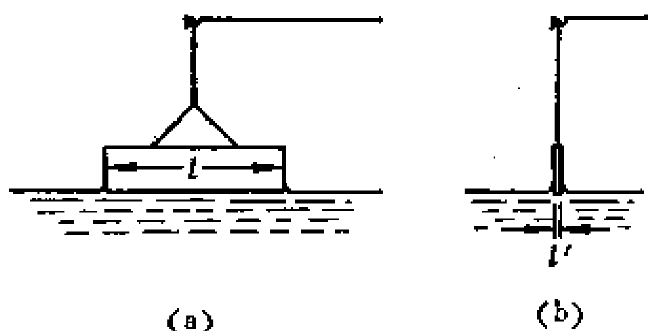


图1.14 吊片法测定表面张力

3. **吊片法**

利用扭力丝测量拉力的装置，亦可改用一薄片代替环，但在测定原理上稍有不同。图1.14为吊片法装置的示意图。薄片刚好与液面接触，为维持此位置，就必须施以相当于表面张力作用的向上的拉力（通过扭力

表1.2 环法的校正

R^3/V	R/r=30	32	34	36	38	40	42	44	46	48
0.30	1.012	1.018	1.024	1.029	1.034	1.038	1.042	1.046	1.049	1.052
0.31	006	013	018	024	028	033	039	041	044	046
0.32	001	008	012	019	023	028	033	035	039	041
0.33	0.9959	003	008	014	018	029	028	030	035	036
0.34	9913	0.998	003	010	014	019	023	026	031	032
0.35	9865	993	0.999	006	008	015	019	022	026	027
0.36	9824	989	995	002	005	010	015	018	022	024
0.37	9781	985	991	0.998	001	006	011	014	018	020
0.38	9743	981	987	995	0.998	003	007	010	015	017
0.39	9707	977	983	991	994	0.9988	004	007	011	013
0.40	9672	974	980	986	991	9959	000	004	008	010
0.41	9636	970	996	983	987	9922	0.997	001	005	007
0.42	9605	968	973	980	984	9892	994	0.998	002	004
0.43	9577	964	970	977	981	9863	991	995	0.999	001
0.44	9546	961	967	974	979	9833	988	992	997	0.998
0.45	9521	959	965	971	976	9809	986	990	993	996
0.46	9491	956	962	969	973	9779	983	987	991	994
0.47	9467	954	960	966	971	9757	980	985	988	992
0.48	9443	951	957	963	968	9732	978	983	986	989
0.49	9419	949	955	961	966	9710	976	981	984	987
0.50	9402	946	952	959	964	9687	973	978	981	985
0.51	9378	944	950	956	961	9665	971	976	979	983
0.52	9354	942	948	954	959	9645	969	974	977	981
0.53	9337	940	946	952	957	9625	967	972	975	979
0.54	9315	938	944	950	955	9603	965	970	974	977
0.55	9298	936	942	948	953	9585	964	968	972	975
0.56	9281	934	940	946	951	9567	962	966	970	974
0.57	9262	932	939	944	949	9550	960	964	968	972
0.58	9247	930	938	942	947	9532	958	963	966	970
0.59	9230	929	935	940	946	9515	956	961	965	968
0.60	9215	927	933	939	944	9497	954	959	963	967
0.62	9184	924	930	936	941	9467	951	956	960	964
0.64	9150	921	927	932	938	9439	948	953	957	961
0.66	9121	918	925	930	935	9408	946	950	954	959
0.68	9093	915	921	927	932	9382	943	948	951	956

因子 *F* 数值表*

50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
1.054									
049									
045									
040									
036									
031									
027									
024									
020									
017									
013	1.016	1.018	1.020	1.021	1.022				
010	013	015	017	019	019				
007	010	013	014	016	017				
005	007	010	011	014	014				
002	005	007	009	011	011				
0.9993	002	004	006	009	009				
9968	000	002	004	006	007				
9945	0.998	000	002	004	005				
9922	995	0.997	0.999	002	003				
9899	993	995	997	000	001				
9876	991	993	995	0.997	0.9984				
9856	989	991	993	995	9965				
9836	987	989	991	994	9945				
9815	985	987	990	992	9929				
9797	983	986	988	990	9909				
9779	981	984	986	988	9892				
9763	980	982	984	986	9878				
9745	978	980	983	984	9861				
9730	976	979	981	982	9842				
9714	975	977	979	981	9827				
9701	973	976	978	979	9813				
9669	970	973	975	976	9784				
9643	968	970	972	973	9754				
9614	965	967	969	971	9728				
9590	963	965	967	968	9703				

R^2/V	R/r=30	32	34	36	38	40	42	44	46	48
0.70	0.9064	0.912	0.919	0.924	0.929	0.9352	0.940	0.945	0.949	0.953
0.72	9037	910	916	921	927	9328	937	943	946	951
0.74	9012	907	913	919	924	9303	935	940	944	949
0.76	8987	905	911	916	922	9277	933	938	942	947
0.78	8964	902	908	914	920	9258	930	936	939	944
0.80	8937	900	906	912	918	9230	928	933	937	942
0.82	8917	898	904	909	915	9211	926	931	935	940
0.84	8894	895	902	907	913	9190	924	929	933	938
0.86	8874	893	900	905	911	9171	922	927	932	936
0.88	8853	891	898	903	909	9152	921	926	930	934
0.90	8831	889	896	902	907	9131	919	924	928	933
0.92	8809	887	894	900	905	9114	917	922	926	931
0.94	8791	885	892	898	904	9097	915	920	925	929
0.96	8770	883	890	896	902	9074	914	919	923	928
0.98	8754	882	888	894	900	9064	912	917	922	926
1.00	8734	880	886	892	899	9047	910	916	920	925
1.05	8688	875	882	888	895	9007	906	912	916	921
1.10	8644	871	878	885	891	8970	903	908	913	917
1.15	8602	867	875	881	888	8937	900	905	910	914
1.20	8561	864	871	878	885	8904	897	902	907	911
1.25	8521	860	868	875	882	8874	893	899	904	908
1.30	8484	856	864	871	879	8845	891	896	901	905
1.35	8451	853	861	869	876	8819	888	893	898	903
1.40	8420	850	858	866	873	8794	885	891	896	900
1.45	8387	847	855	863	871	8764	883	888	893	889
1.50	8356	844	853	861	868	8744	881	886	891	895
1.55	8327	841	850	858	866	8722	878	883	888	893
1.60	8297	839	848	856	863	8700	876	881	886	891
1.65	8272	836	845	853	861	8678	874	879	884	889
1.70	8245	834	843	851	859	8658	872	877	882	886
1.75	8217	831	840	849	857	8638	870	875	880	884
1.80	8194	829	838	847	855	8618	868	873	878	882
1.85	8168	827	836	845	853	8596	866	871	876	881
1.90	8143	824	834	843	851	8578	864	869	874	879
1.95	8119	822	832	841	849	8559	862	867	872	877

(续)

50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
0.9563	0.960	0.962	0.964	0.966	0.9678				
9542	957	960	962	964	9656				
9519	955	958	960	962	9636				
9495	953	956	958	960	9616				
9475	951	954	956	958	9598				
9454	949	952	954	956	9581				
9436	947	950	952	954	9563				
9419	946	949	951	953	9548				
9402	944	947	949	951	9534				
9384	942	945	947	950	9517				
9367	940	943	946	948	9504				
9350	939	942	945	947	9489				
9333	937	940	943	945	9476				
9320	936	939	942	944	9462				
9305	934	937	940	943	9452				
9290	933	936	939	941	9438				
9253	929	932	936	938	9408				
9217	925	929	933	935	9378				
9183	922	926	930	933	9352				
9154	920	923	927	930	9324				
9125	916	920	924	927	9300				
9097	914	917	921	925	9277				
9068	911	915	919	922	9253				
9043	909	913	916	920	9232				
9014	906	910	914	918	9207				
8995	904	908	912	916	9190				
8970	901	906	910	914	9171				0.9382
8947	899	904	908	912	9152	0.922	0.928	0.933	9365
8927	897	902	906	910	9133	921	927	931	9354
8906	895	900	904	909	9116	919	925	930	9341
8886	893	898	902	907	9097	918	924	929	9328
8867	891	896	900	905	9080	916	922	927	9317
8849	889	895	899	903	9066	915	921	926	9305
8831	888	893	897	902	9047	913	919	925	9291
8815	886	891	895	900	9034	912	918	923	9281

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48
2.00	0.8098	0.820	0.832	0.839	0.847	0.8539	0.860	0.865	0.870	0.875
2.10	8056	816	826	835	843	8502	856	862	867	872
2.20	8015	812	822	831	839	8464	853	858	864	869
2.30	7976	808	818	828	835	8428	849	855	861	866
2.40	7936	804	814	824	832	8393	846	852	857	863
2.50	7898	800	811	820	828	8360	843	849	854	860
2.60	7861	797	807	817	825	8325	840	846	851	857
2.70	7824	793	803	813	822	8291	836	843	848	854
2.80	7788	790	800	810	818	8260	834	840	846	842
2.90	7752	786	796	806	815	8230	831	837	843	849
3.00	7716	783	793	803	812	8200	828	834	841	846
3.10	7677	779	790	800	809	8170	825	832	838	844
3.20	7644	776	787	797	806	8140	822	829	835	842
3.30	7610	772	783	793	803	8113	820	827	833	840
3.40	7572	769	780	790	800	8083	817	824	831	837
3.50	7542	766	777	788	798	8057	814	822	829	835
3.50						8063				
3.75						8002				
4.00						7945				
4.25						7890				
4.50						7838				
4.75						7787				
5.00						7738				
5.25						7691				
5.50						7645				
5.75						7599				
6.00						7555				
6.25						7511				
6.50						7468				
6.75						7426				
7.00						7384				
7.25						7343				
7.50						7302				

*表中R^3/V=0.30—3.50部分参见 W. D. Harkins and H. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1751 (1930).

(续)

50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
0.8798	0.884	0.890	0.893	0.899	0.9016	0.910	0.917	0.922	0.9270
8768	881	886	890	895	8991	908	914	920	9247
8738	879	883	887	892	8962	905	911	917	9226
8710	876	880	884	890	8935	903	909	915	9206
8680	873	878	882	887	8910	900	907	913	9185
8651	870	875	879	884	8884	898	904	910	9166
8624	868	872	877	882	8859	895	902	908	9145
8598	865	870	874	880	8837	893	900	906	9126
8570	862	867	872	877	8813	891	898	904	9107
8545	860	865	870	875	8790	889	896	902	9089
8521	858	863	868	873	8770	887	894	900	9068
8494	855	860	866	871	8750	885	892	899	9049
8472	853	858	864	869	8730	883	890	897	9030
8440	851	856	862	866	8710	881	888	895	9012
8424	849	854	860	864	8688	879	886	893	8993
8404	847	852	858	862	8668	877	884	892	8974
8407	847	852	858	863	8672				
8357	842	848	853	858	8629				
8311	837	843	849	854	8590				
8267	833	839	845	850	8553				
8225	829	835	841	847	8518				
8185	825	832	838	843	8483				
8147	822	828	834	840	8451				
8109	818	825	831	837	8420				
8073	815	821	828	834	8389				
8038	811	818	825	830	8359				
8003	808	815	821	827	8330				
7969	805	812	818	825	8302				
7936	801	808	815	822	8274				
7903	798	806	813	819	8246				
7871	795	803	810	816	8220				
7839	792	800	807	813	8194				
7807	789	797	804	811	8168				

R^3/V=3.50—7.50部分参见 H. W. Fox and C. H. Chrisman, Jr., *J. Phys. Chem.*, 56, 284 (1952).

丝或其它机构的作用)。此时与液体接触的薄片的周长为$2(l+l')$，l为片长，l'为片厚（皆以厘米为单位）；于是在平衡时，拉力P与总表面张力$2(l+l')\gamma$相等

$$P=2(l+l')\gamma \tag{1.25}$$

则

$$\gamma=P/2(l+l') \tag{1.26}$$

如片厚与片长相比很小（如用云母薄片），则式（1.26)中的l'可略去，得

$$\gamma=P/2l \tag{1.27}$$

自此式即可简便地计算出液体的表面张力。吊片一般可用铂片、玻片（如显微镜盖片）、云母片等制成。液体应该能在吊片材料上展开（即无接触角）或接触角为零，否则式(1.27)就不能应用，而须加接触角校正（但接触角的准确测量远非易事，故实际上校正是近于不可能的，而只能当作一种近似处理)。接触角为θ时，液体表面张力起作用的方向与拉力P的方向不一致（图1.15）。因此在平衡时，拉力与表面张力的关系应如下：

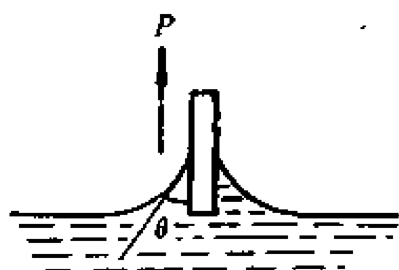


图1.15　液体不完全润湿吊片

$$P=2(l+l')\gamma\cos\theta \tag{1.28}$$

由此即可计算出表面张力的近似值（因θ的数值不易测准）。为了保证液体能很好润湿吊片、通常即将吊片表面打毛（其原因可参考下面“润湿现象”一章)。

环法与吊片法也可用来测定液-液的界面张力，但环与片不易被其中之一液体润湿的问题更为严重，必须设法解决后才能得出较为准确的结果。

4.　最大气泡压力法

将一毛细管端与液面接触（图1.16)，然后在管内加压。开始时压力逐渐上升，而管端尚未吹出气泡（由于毛细作用)；以后

压力渐增，直至一最大值时（刚好克服毛细压力），管端突然吹出气泡后压力降低。自此实验中测出的最大压力，即可计算液体的表面张力。若毛细孔很小，根据式(1.16)(Laplace 公式)，则可利用下面的简单公式计算：

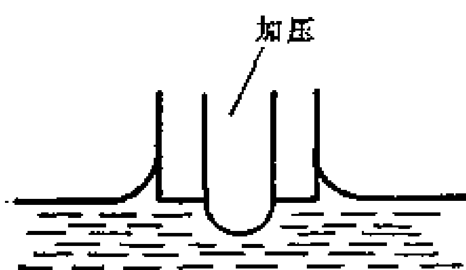


图1.16 最大气泡压力法的毛细管口

$$P_m = 2\gamma/R \qquad (1.29)$$

式中，P_m 为最大压力，R 为毛细孔半径，γ为液体的表面张力。实验装置示意于图 1.17 中。U 形管压力计中的液体可用水或蒸气压较低而密度较小、流动性较好的油。测定 γ 时，一般可以不直接应用式(1.29)（因尚须准确测定出毛细管半径 R），而是用已知 γ 的液体为标准（例如水和苯），先求出"毛细管常数" K（亦即仪器常数），再测定、计算其它液体的表面张力。自式(1.29)得 $\gamma = P_m R/2$；而对于一定的压力计液体，P_m 可用液面高度差 h 来表示($P_m = hd$，d 为压力计液体密度)，故得

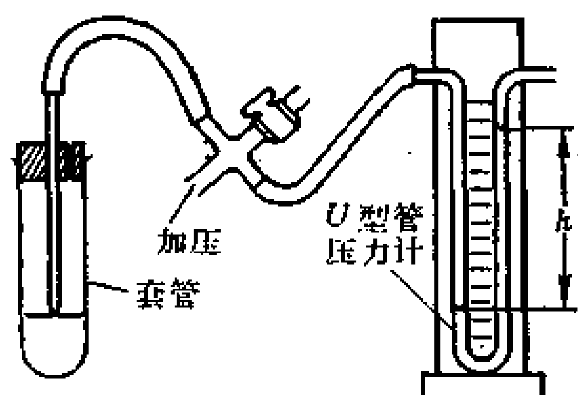


图1.17 最大气泡压力法装置示意图

$$\gamma = hdR/2 = Kh \qquad (1.30)$$

用已知 γ 的标准液体进行实验，求出毛细管常数 K，以后即可利用之，以计算其它液体的表面张力。

最大气泡压力法装置及计算比较简单，也不需要所测溶液或纯液体的密度数据，此为其优点。但此法是一种产生新鲜表面的准动态法，故不能用来研究到达平衡慢的表面张力。由于可以遥控，故可用以测定熔融金属的表面张力[8]。

5. 滴外形法（停滴法及悬滴法）

上述几种常用的测定表（界）面张力的方法，对于表面吸附速度很慢的溶液是不适合的（吊片法是例外，但要求溶液能很好润湿吊片，没有接触角）。利用液滴（或气泡）形状与表面张力存在一定关系这一特点，则可比较方便地测定平衡表面张力及表面张力随时间变化的关系。我们首先简要地讨论一下曲面曲率半径及内外压差与表面张力的关系，亦即形状与表面张力的关系。描述此种关系的公式即有名的Bashforth-Adams方程。

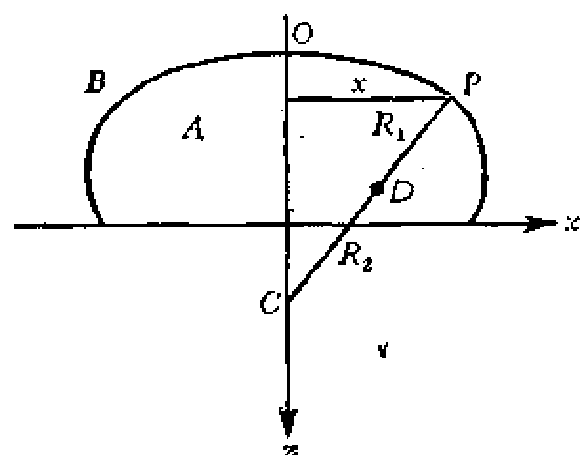


图1.18 停滴外形

Laplace 公式只能说明某一点的曲面现象。实际上的宏观表面的曲率半径是随位置不同而变的，这意味着曲面两边的压力差将随地而异。

设有一液滴置于一平面上，其外形如图 1.18 所示。实际表面形状为此曲线绕对称轴（z）旋转而成的曲面。取坐标原点为曲面顶点 O。曲面上任意一点 P 之曲率可这样确定：使 R_1 (PD) 处于纸平面内，代表图中曲线在该点的曲率半径。若 P 点绕对称轴旋转的半径为 x，则 P 点的另一主要半径 R_2 (PC) 与 x 的关系是

$$R_2 = x/\sin\phi \tag{1.31}$$

ϕ 为 P 点法线与对称轴的夹角。

由于表面是对称的，在滴的顶点 R_1 必等于 R_2，以 b 代表之，即

$$R_{1(O)} = R_{2(O)} = b$$

则在顶点处的曲面内外压差为

$$\Delta P_0 = 2\gamma/b \tag{1.32}$$

若以液滴顶点平面为参考平面，则在 P 点曲面两边的压力可表示为：

A相　　$P_A=(P_A)_O+\rho_A gz$

B相　　$P_B=(P_B)_O+\rho_B gz$

故在 P 处的曲面内外压差为

$$\Delta P=P_A-P_B=\Delta P_O+\Delta\rho gz$$

$$=\frac{2\gamma}{b}+\Delta\rho gz \tag{1.33}$$

应用 Laplace 公式于 P 点，得

$$\Delta P=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{\sin\phi}{x}\right) \tag{1.34}$$

结合式（1.33）及式（1.34），得到

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{\sin\phi}{x}\right)=\frac{2\gamma}{b}+\Delta\rho gz \tag{1.35}$$

此即 Bashforth-Adams 方程，表示液体表面张力与液面形状的基本关系。它常以无因次形式表示

$$\frac{1}{R_1/b}+\frac{\sin\phi}{x/b}=2+\frac{\Delta\rho gb^2}{\gamma}\cdot\frac{z}{b} \tag{1.36}$$

又令

$$\beta=\Delta\rho gb^2/\gamma \tag{1.37}$$

则得

$$\frac{1}{R_1/b}+\frac{\sin\phi}{x/b}=2+\beta\frac{z}{b} \tag{1.38}$$

β 称为形状因子。若规定界面以上物质密度小于界面以下者时，$\Delta\rho$ 为正值，则 β 为正值，此时曲面成扁圆形，相应的实际情况为停滴或停泡（图1.19 a、b）。若 β 为负值（即$\Delta\rho$ 为负值，界面以上的物质密度大于界面以下的），曲面形状应为长圆形，相应实际情况为悬滴或浮滴（图 1.19c、d）。$\beta=0$表示曲面成球形，在重力场中只有当 $\Delta\rho=0$ 时才会出现。

原则上说，测定 x、z、ϕ 及 b 后，解式(1.38)得出 β 值，由此即可算出表（界）面张力 γ（R_1 可根据解析几何曲线曲率公式

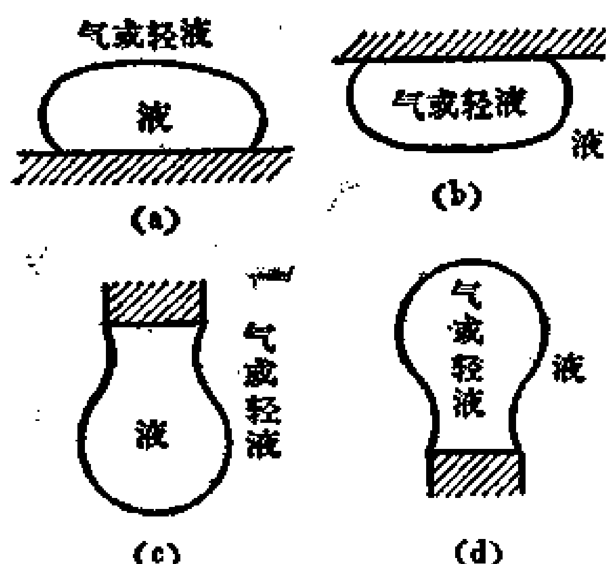


图1.19　液滴或气泡形状

$$\frac{1}{R_1}=\frac{d^2z/dx^2}{[1+(dz/dx)^2]^{3/2}} \qquad (1.39)$$

求出），但由于得出复杂的微分方程，难于得到分析解。Bashforth-Adams 以 β 及 ϕ 为参数[9]，算出 x/b 及 z/b 值，列成数据表，β 变化范围为0.125—100，ϕ 的变化范围为0—180°。

一种利用滴外形测定表面张力的方法是悬滴法。为了更方便地计算数据，可对液滴形状关系作一定义：

$$S=d_s/d_e \qquad (1.40)$$

式中，d_e 为悬滴最大（"赤道"）直径，d_s 为离顶点距离为 d_e 处悬滴截面的直径（图1.20）。

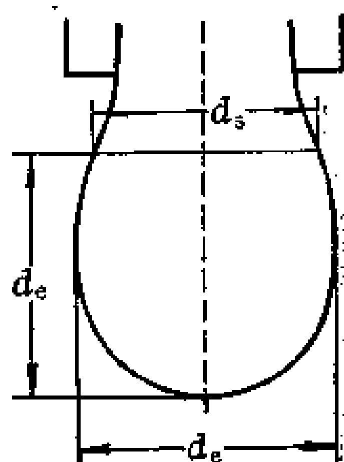


图1.20　悬　滴

再定义液滴形状的另一函数为：

$$H=\beta(d_e/b)^2 \qquad (1.41)$$

将此代入式(1.37)，得

$$\gamma=\Delta\rho g d_e^2/H \qquad (1.42)$$

根据此式，若相应于悬滴之 S 值的 $1/H$ 值已知，则可求出表（界）面张力。应用Bashforth-Adams 方法，计算出作为 S 的函数的 $1/H$ 值[10]，列于表 1.3 中。

表1.3(1) 不同S值时的$1/H$值

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.66	0.93828	0.93454	0.93082	0.92712	0.92345	0.91979	0.91616	0.91255	0.90895	0.90538
0.67	0.90183	0.89830	0.89478	0.89129	0.88782	0.88436	0.88092	0.87751	0.87411	0.87073
0.68	0.86737	0.86403	0.86070	0.85739	0.85410	0.85083	0.84758	0.84434	0.84112	0.83792
0.69	0.83473	0.83156	0.82841	0.82527	0.82215	0.81905	0.81596	0.81289	0.80983	0.80679
0.70	0.80376	0.80075	0.79776	0.79478	0.79182	0.7887	0.78594	0.78302	0.78011	0.77722
0.71	0.77435	0.77149	0.76864	0.76581	0.76300	0.76019	0.75741	0.75463	0.75187	0.74912
0.72	0.74639	0.74367	0.74097	0.73828	0.73560	0.73293	0.73028	0.72764	0.72502	0.72240
0.73	0.71980	0.71722	0.71464	0.71208	0.70953	0.70700	0.70447	0.70196	0.69946	0.69697
0.74	0.69449	0.69202	0.68957	0.68713	0.68470	0.68228	0.67988	0.67748	0.67510	0.67273
0.75	0.67037	0.66803	0.66569	0.66337	0.66105	0.65875	0.65646	0.65418	0.65191	0.64965
0.76	0.64740	0.64516	0.64294	0.64072	0.63851	0.63632	0.63413	0.63195	0.62979	0.62763
0.77	0.62549	0.62335	0.62122	0.61911	0.61700	0.61490	0.61281	0.61074	0.60867	0.60661
0.78	0.60457	0.60253	0.60050	0.59848	0.59647	0.59447	0.59248	0.59049	0.58852	0.58656
0.79	0.58460	0.58265	0.58072	0.57879	0.57687	0.57496	0.57305	0.57116	0.56927	0.56739
0.80	0.56553	0.56366	0.56181	0.55997	0.55813	0.55630	0.55448	0.55266	0.55086	0.54906
0.81	0.54727	0.54549	0.54371	0.54195	0.54019	0.53844	0.53669	0.53496	0.53323	0.53151
0.82	0.52979	0.52808	0.52638	0.52469	0.52300	0.52132	0.51965	0.51799	0.51634	0.51469
0.83	0.51305	0.51142	0.50970	0.50817	0.50656	0.50496	0.50336	0.50176	0.50018	0.49860
0.84	0.49703	0.49546	0.49390	0.49234	0.49090	0.48926	0.48772	0.48619	0.48467	0.48316
0.85	0.48165	0.48015	0.47865	0.47716	0.47567	0.47420	0.47272	0.47126	0.46980	0.46834
0.86	0.46690	0.46545	0.46402	0.46259	0.46116	0.45974	0.45833	0.45692	0.45552	0.45412
0.87	0.45273	0.45134	0.44996	0.44858	0.44721	0.44584	0.44448	0.44313	0.44178	0.44044
0.88	0.43910	0.43777	0.43644	0.43512	0.43380	0.43249	0.43118	0.42988	0.42858	0.42729
0.89	0.42600	0.42471	0.42344	0.42216	0.42089	0.41963	0.41837	0.41712	0.41587	0.41462
0.90	0.41338	0.41214	0.41091	0.40968	0.40846	0.40724	0.40602	0.40481	0.40360	0.40240
0.91	0.40121	0.40001	0.39882	0.39764	0.39646	0.39528	0.39411	0.39294	0.39177	0.39061
0.92	0.38946	0.38831	0.38716	0.38601	0.38487	0.38374	0.38260	0.38147	0.38035	0.37922
0.93	0.37810	0.37699	0.37588	0.37477	0.37366	0.37256	0.37146	0.37037	0.36928	0.36819
0.94	0.36711	0.36602	0.36494	0.36387	0.36280	0.36173	0.36066	0.35960	0.35854	0.35748
0.95	0.35643	0.35538	0.35433	0.35328	0.35224	0.35120	0.35016	0.34913	0.34809	0.34706
0.96	0.34604	0.34501	0.34399	0.34297	0.34195	0.34093	0.33992	0.33890	0.33789	0.33688
0.97	0.33588	0.33487	0.33387	0.33287	0.33186	0.33086	0.32987	0.32887	0.32787	0.32688
0.98	0.32588	0.32489	0.32389	0.32290	0.32191	0.32092	0.31992	0.31893	0.31794	0.31695
0.99	0.31595	0.31496	0.31396	0.31296	0.31196	0.31095	0.30994	0.30893	0.30792	0.30690
1.00	0.30588	0.30484	0.30381	0.30276	—	—	—	—	—	—

表1.3（Ⅱ） 不同S值时的$1/H$值

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.30	7.09837	7.03966	6.98161	6.92421	6.86745	6.81135	6.75586	6.70099	6.46672	6.59306
0.31	6.53998	6.48748	6.43556	6.38421	6.33341	6.28317	6.23347	6.18431	6.13567	6.08756
0.32	6.03997	5.99288	5.94629	5.90019	5.85459	5.80946	5.76481	5.72063	5.67690	5.63364
0.33	5.59082	5.54845	5.50651	5.46501	5.42393	5.38327	5.34303	5.30320	5.26377	5.22474
0.34	5.18611	5.14786	5.11000	5.07252	5.03542	4.99868	4.96231	4.92629	4.89061	4.85527
0.35	4.82029	4.78564	4.75134	4.71737	4.68374	4.65043	4.61745	4.58479	4.55245	4.52042
0.36	4.48870	4.45729	4.42617	4.39536	4.36484	4.33461	4.30467	4.27501	4.24564	4.21654
0.37	4.18771	4.15916	4.13087	4.10285	4.07509	4.04759	4.02034	3.99334	3.96660	3.94010
0.38	3.91384	3.88786	3.86212	3.83661	3.81133	3.78627	3.76143	3.73682	3.71242	3.68824
0.39	3.66427	3.64051	3.61696	3.59362	3.57047	3.54752	3.52478	3.50223	3.47987	3.45770
0.40	3.43572	3.41393	3.39232	3.37089	3.34965	3.32858	3.30769	3.28698	3.26643	3.24606
0.41	3.22582	3.20576	3.18587	3.16614	3.14657	3.12717	3.10794	3.08886	3.06994	3.05118
0.42	3.03258	3.01413	2.99583	2.97769	2.95969	2.94184	2.92415	2.90659	2.88918	2.87192
0.43	2.85479	2.83781	2.82097	2.80426	2.78769	2.77125	2.75496	2.73880	2.72277	2.70687
0.44	2.69110	2.67545	2.65992	2.64452	2.62924	2.61408	2.59904	2.58412	2.56932	2.55463
0.45	2.54005	2.52559	2.51124	2.49700	2.48287	2.46885	2.45494	2.44114	2.42743	2.41384
0.46	2.40034	2.38695	2.37366	2.36047	2.34738	2.33439	2.32150	2.30870	2.29600	2.28339
0.47	2.27088	2.25846	2.24613	2.23390	2.22176	2.20970	2.19773	2.18586	2.17407	2.16236
0.48	2.15074	2.13921	2.12276	2.11640	2.10511	2.09391	2.08279	2.07175	2.06079	2.04991
0.49	2.03910	2.02838	2.01773	2.00715	1.99666	1.98623	1.97588	1.96561	1.95540	1.94527
0.50	1.93521	1.92522	1.91530	1.90545	1.89567	1.88596	1.87632	1.86674	1.85723	1.84778
0.51	1.83840	1.82909	1.81984	1.81065	1.80153	1.79247	1.78347	1.77453	1.76565	1.75683
0.52	1.74808	1.73938	1.73074	1.72216	1.71364	1.70517	1.69676	1.68841	1.68012	1.67188
0.53	1.66369	1.65556	1.64748	1.63946	1.63149	1.62357	1.61571	1.60790	1.60014	1.59242
0.54	1.58477	1.57716	1.56960	1.56209	1.55462	1.54721	1.53985	1.53253	1.52526	1.51804
0.55	1.51086	1.50373	1.49665	1.48961	1.48262	1.47567	1.46876	1.46190	1.45509	1.44831
0.56	1.44158	1.43489	1.42825	1.42164	1.41508	1.40856	1.40208	1.39564	1.38924	1.38288
0.57	1.37656	1.37028	1.36404	1.35784	1.35168	1.34555	1.33946	1.33341	1.32740	1.32142
0.58	1.31549	1.30958	1.30372	1.29788	1.29209	1.28633	1.28060	1.27491	1.26926	1.26364
0.59	1.25805	1.25250	1.24698	1.24149	1.23603	1.23061	1.22522	1.21987	1.21454	1.20925
0.60	1.20399	1.19875	1.19356	1.18839	1.18325	1.17814	1.17306	1.16801	1.16300	1.15801
0.61	1.15305	1.14812	1.14322	1.13834	1.13350	1.12868	1.23389	1.11913	1.11440	1.10969
0.62	1.10501	1.10036	1.09574	1.09114	1.08656	1.08202	1.07750	1.07300	1.06853	1.06409
0.63	1.05967	1.05628	1.05091	1.04657	1.04225	1.03796	1.03368	1.02944	1.02522	1.02102
0.64	1.01684	1.01269	1.00856	1.00446	1.0037	0.99631	0.99227	0.98826	0.98427	0.98029
0.65	0.97635	0.97242	0.96851	0.96463	0.96077	0.95692	0.95310	0.94930	0.94552	0.94176
0.66	0.93803	0.93431	0.93061	0.92693	0.92327	0.91964	0.91602	0.91242	0.90884	0.90528

停滴法测定表面张力是滴外形法的一种。此法通过测定静置在固体表面上的液滴（或浮于固体表面下的气泡或“轻”液滴）形状，以确定表面张力。实用方法之一是测定液滴最大直径 l 及顶点到“赤道”的距离 h(图1.21)。此时，Bashforth-Adams 方程中：$\phi=90°$，$z=h$，$x=l/2$。继在Bashforth-Adams 表中找出 $\phi \doteq 90$ 时，$(z/b)/(x/b)=h/(l/2)$ 的 β 值及 z/b 值，自 z/b 值及 h 值可求出 b 值。将 b 值、β 值及 $\Delta\rho$ 值代入式(1.37)，即可算出 γ：

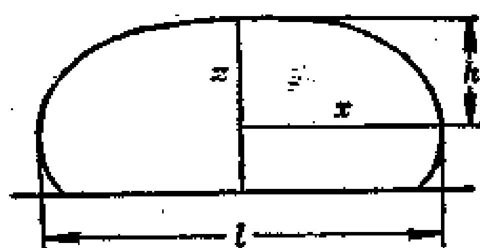


图1.21 停滴

$$\gamma=\Delta\rho g b^2/\beta$$

对于液滴很大的情况（即$l \gg h$），自式(1.35)可得

$$\gamma/R_1=\Delta\rho g z$$

即

$$\gamma(d^2z/dx^2)/[1+(dz/dx)^2]^{3/2}=\Delta\rho g z$$

以 P 代 dz/dx，a^2 代 $2\gamma/\Delta\rho g$，则得

$$2z/a^2=(PdP/dz)/(1+P^2)^{3/2}$$

积分之，得

$$z^2/a^2=-1/(1+P^2)^{1/2}+C \qquad (1.43)$$

（C为常数）

因 h 为顶点至“赤道”面之距离，故在 $z=h$ 时，$P=\infty$，于是式（1.43）变成（即 $C=h^2/a^2$）：

$$z^2/a^2-h^2/a^2=-1/(1+P^2)^{1/2} \qquad (1.44)$$

而在 $z=0$ 时，$P=0$；故 $h^2/a^2=1$ 或 $h=a$，于是得

$$\gamma=\Delta\rho g h^2/2 \qquad (1.45)$$

此式可用以计算液体的表（界）面张力。

参考文献

[1] W. W. Niven, "Fundamentals of Detergency", Reinhold, New York (1950).

[2] H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, 13, 507 (1945).

[3] A. Ben-Naim, "Hydrophobic Interactions", Plenum, New York (1980).

[4] C. Tanford, "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes", 2nd Ed., Wiley, New York (1980).

[5] J. H. Hildebrand, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA, 76, 184 (1979).

[6] C. J. Oss, D. R. Absolom, A. W. Neumann, *Colloid Polym. Sci.*, 258, 424 (1980).

[7] W. D. Harkins, "The Physical Chemistry of Surface Films", p. 71, Reinhold, New York (1954).

[8] В. К. Семенченко, "Поверхностные Явления в Металах и Сплавах", Гос. Изд., Москва (1957).

[9] J. F. Padday, in "Surface and Colloid Science", Vol. 1, Chapter 2, E. Matijevic, ed., Wiley, New York (1969).

[10] D. S. Ambwani, T. Fort, Jr., in "Surface and Colloid Science", Vol. 11, p. 93, R. J. Good, R. R. Stromberg, ed., Plenum, New York (1979).

第二章　表面活性剂的分类和化学结构

从化学结构上考虑，表面活性剂是一种两亲分子，即分子中的一部分具有亲水性质，而另一部分具有亲油性质。表面活性剂分子的亲油部分一般由碳氢原子团(烃基)，特别是由长链的碳氢基构成。亲油基团的差别主要表现在碳氢链的结构变化上，差别较小，一般包括下列各种结构：

（1）直链烷基(C_8—C_{20})；

（2）支链烷基(C_8—C_{20})；

（3）烷基苯基(烷基碳原子数为8—16)；

（4）烷基萘基（烷基碳原子数在3以上，烷基数目一般是两个)；

（5）松香衍生物；

（6）高分子量聚氧丙烯基；

（7）长链全氟（或高氟代）烷基；

（8）全氟聚氧丙烯基(低分子量)；

（9）聚硅氧烷基。

亲水部分的原子团则种类繁多、各式各样。所以表面活性剂的性质之差异，除与碳氢基（以及其它亲油基）的大小、形状有关外，主要还与亲水基团的不同有关；亲水基团的结构变化远较亲油基团为大，因而表面活性剂的分类，一般也就以亲水基团的结构为依据。

现时对表面活性剂的分类，是从亲水基的离子性或非离子性来考虑，也就是看表面活性剂在溶剂中是否电离，自此又衍生出

阴（或负）离子性、阳（或正）离子性、非离子性以及两性等等。由于生产上实际应用的要求非常广泛、多样，所以还衍生出更多、更复杂的复合表面活性剂。下面所叙述的分类与化学结构，仅为根据离子性与非离子性来划分而提出的一些较典型的例子。一些新型的表面活性剂，则未按离子性与非离子性划分，而是根据其亲油基的特殊性而特别提出。关于较详细的表面活性剂分类及其化学，读者可参考有关专书[1-4]。

2.1 阴(或负)离子表面活性剂

1. 羧酸盐

肥皂即属此类。肥皂——脂肪酸盐(一般为钠盐)，是最古老的表面活性剂，现仍大量地应用于日常生活及生产中。肥皂比较容易制造、物理性质优良、适于制成皂块。羧酸盐在pH小于7的水溶液中不稳定，易生成不溶的自由酸而失去表面活性。除碱金属盐外，其它金属盐如钙、镁、铁、铝皂等皆不溶于水。一般高碳原子数的肥皂在盐水（如海水）中不易溶解。故此类表面活性剂不适于在硬水、酸性溶液及海水中应用。

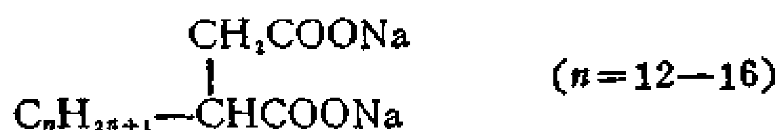
肥皂这种表面活性剂，自古以来都是从天然动、植物油脂加碱（一般是NaOH)皂化而制成，故在制皂工业中消耗了大量食用油。石油化工生产大发展以后，开始以石油为原料合成脂肪酸，部分地代替了天然油脂，节省大量食用油。合成脂肪酸是通过石蜡氧化取得的：



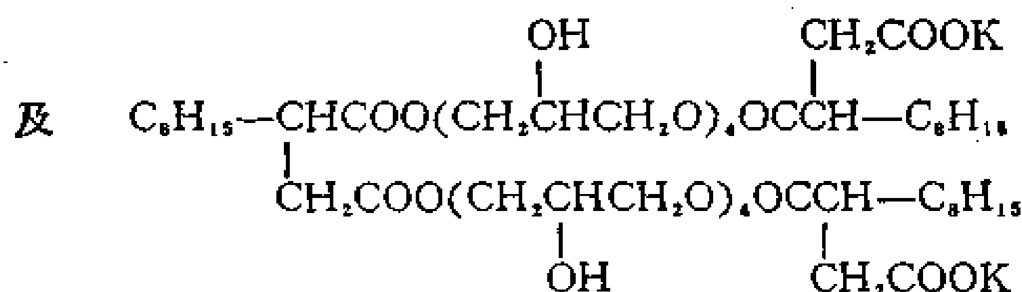
$$2RCH_3+\underset{(空气)}{3O_2}\xrightarrow[(如KMnO_4)]{催化剂,\triangle}2RCOOH+2H_2O$$

氧化产物再经纯化、分离而得到合乎要求的脂肪酸。用合成脂肪酸制成的肥皂质量稍差（外观、气味及洗涤性能),但近年来有不少改进，质量不断提高，产量增加，代替了大量天然油脂。

在这类表面活性剂中，除简单的脂肪酸皂外，在某些特殊应用方面，还使用了多羧酸皂，如胶片工业中用作润湿剂的

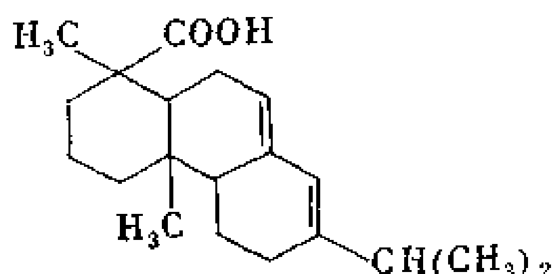


及



三乙醇胺的脂肪酸（如油酸及硬脂酸）盐，常用于非水溶剂中以及在油水界面脂肪酸（溶于油中）与三乙醇胺（溶于水中）直接中和作为乳化剂。挥发性胺（如 NH_3 等）的脂肪酸盐常用于上光剂配方中；当胺盐水解生成自由胺挥发后，则在表面涂层中只有抗水物质，增强了表面的抗水性。

松香中的主要成分松香酸



与 NaOH 中和，所形成的皂亦属羧酸盐类型。松香皂有较好的水溶性与抗硬水能力，也有较好的润湿能力。

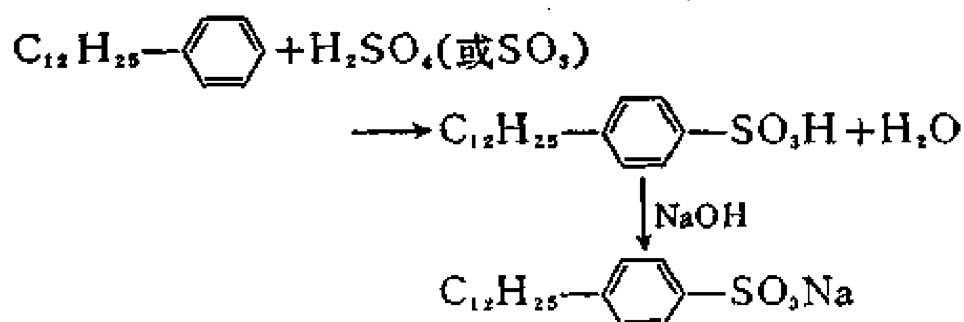
2. 磺酸盐

（1）烷基苯磺酸盐

目前，大多数日用洗衣粉中的表面活性剂为烷基苯磺酸钠（R—⟨苯环⟩—SO_3Na，R 基中的碳原子数大致在 12 左右），有时在其它应用中也用钙盐及胺盐。此种表面活性剂在一定程度上克服了肥皂的缺点，在硬水中不致生成钙、镁皂沉淀，能耐酸、碱。

制造 R—⟨苯环⟩—SO_3Na的原料来源主要是石油，如十二烷基

苯磺酸钠就是通过十二烷基苯的磺化而制取的



烷基苯则可通过烯烃与苯作用而得，如



或通过氯化煤油与苯作用，如

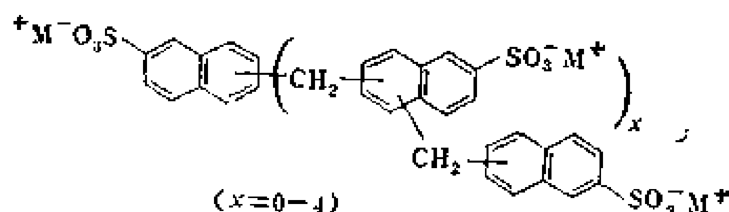


烷基中支链多者极不易生物降解，过去国外大量使用的以四聚丙烯为原料合成的十二烷基苯即是。近年来尽量多用直链烷基苯为原料生产烷基苯磺酸钠，减轻环境污染。

（2）烷基萘磺酸盐

纺织、印染、农药等工业中常用的润湿剂“拉开粉”即为一种烷基（二丁基或二异丙基）萘磺酸盐。萘和丁醇在浓硫酸的作用下即生成二丁基萘磺酸，以碱中和即得萘磺酸盐。

萘磺酸-甲醛缩合物



（$x=0-4$）

常用作分散剂（固体分散于水中），在水泥材料工业及胶片工业中皆有应用。

（3）烷磺酸盐

此类化合物的性质已有较详细的研究。由于其价格较高，实用性质并不比价格较低的烷基苯磺酸钠优越多少，而且高碳化合

物在水中的溶度也低，抗硬水性也稍差，故在工业上应用少些，产量也较小。

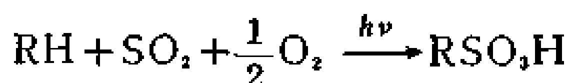
过去烷磺酸盐的生产路线，是“磺氯化”：



$$RH + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} RSO_2Cl + HCl$$

RSO_2Cl 再经水解，中和后才得到 RSO_3Na。因此副产物比较复杂，氯纯粹被浪费掉。

现时采用“磺氧化”的合成方法：

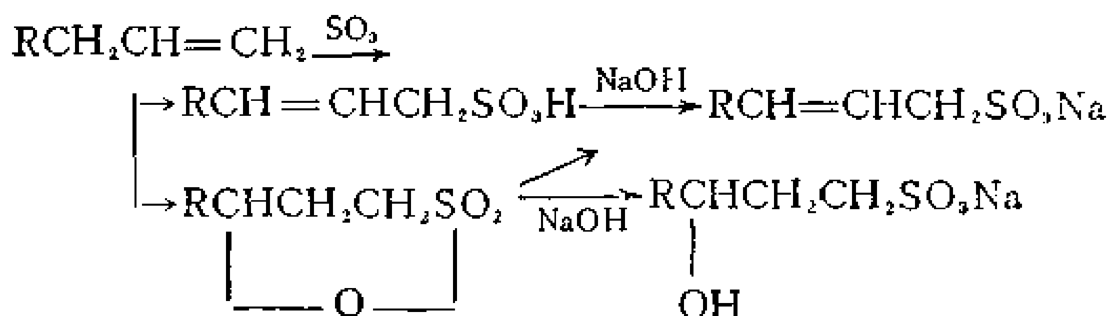


$$RH + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{h\nu} RSO_3H$$

经工艺等各方面的改进，产品质量大大提高，消除前法的缺点，不需用氯气，副产物减少，纯化操作工艺大大简化，成本降低；而且此种表面活性剂毒性较小，易于生物降解。因此，近年来生产上有所发展，产量逐渐增加。

琥珀酸酯磺酸钠$\left(\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_2—COOR \\ \qquad\qquad | \\ NaO_3S—CH—COOR \end{array}\right)$为一类有优良表面活性的化合物，R的碳原子数为 4—8。二辛酯(2-乙基己酯)化合物可溶于水及有机溶剂(包括烃类)，故可用于干洗溶剂中。此类表面活性剂水溶液的表面张力较低，故为良好的润湿剂。

如用 SO_3 与直链 α-烯烃作用，所得产品为烯基烷磺酸盐与羟（基）烷磺酸盐的混合物：



这是近年来发展起来的一种表面活性剂，性质与烷基磺酸盐相似。据称较易生物降解，而且毒性较小，对皮肤的刺激性较小。

（4）石油磺酸盐

石油磺酸在过去常作为提炼、纯化白矿油的副产品，与废酸一起被抛弃。近年来对石油磺酸盐的性质与用途的了解越来越深入，其应用也越来越广泛。石油磺酸不再作为废品被弃去，而是在市场上供不应求；往往不仅从石油直接生产出来，而且还用其它方法合成（产品即“合成石油磺酸盐”）。据估计[4]石油磺酸盐在美国的销售量，1973年为1935年的400倍(400万磅)，由此可见石油磺酸盐生产发展之快。

石油磺酸盐的主要成分是复杂的烷基苯磺酸盐或烷基萘磺酸盐，其余则为脂肪烃及环烃的磺化物及氧化物。实际应用的石油磺酸大部分是油溶性的，其平均分子量大约在400与580之间(石油磺酸钠)。

石油磺酸盐常应用于切削油中及农药（可溶油）中作为乳化剂，在矿物浮选中作为成泡剂，用于燃料油中作为分散剂，高分子量的，则常用作防锈油中的防蚀剂。近年来，大量的石油磺酸盐应用于石油采收率的提高上(“三次采油”)。

3. 硫酸酯盐

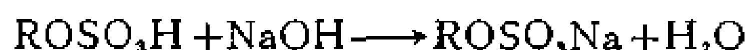
硫酸十二烷基（或月桂基）钠（或称十二烷基硫酸钠，$C_{12}H_{25}SO_4Na$）即为此类表面活性剂的典型代表。它有良好的乳化、起泡性能（特别是有未硫酸化的十二醇存在时）。硫酸酯盐（如钠盐，$R—OSO_3Na$)是用高级醇（一般以$C_{12}—C_{14}$醇为佳。如月桂醇，$C_{12}H_{25}OH$；鲸蜡醇，$C_{16}H_{33}OH$；油醇，$C_{18}H_{35}OH$。）经硫酸化、碱中和后制得。



$$ROH + SO_3(或H_2SO_4, H_2SO_4 \cdot nSO_3) \longrightarrow ROSO_3H$$



$$ROH + ClSO_3H \longrightarrow ROSO_3H + HCl$$



$$ROSO_3H + NaOH \longrightarrow ROSO_3Na + H_2O$$



以及 $$ROH + H_2NSO_3H \longrightarrow ROSO_3NH_4$$

此类硫酸酯盐虽有良好的表面活性，但碳原子数过高者($>C_{14}$)，则在常温不易溶于水（钠盐)。于是，近年来在非离

子表面活性剂聚氧乙烯醚即 $R-O-(C_2H_4O)_n-H$ 的基础上，衍生出聚氧乙烯化的直链醇的硫酸酯盐，如

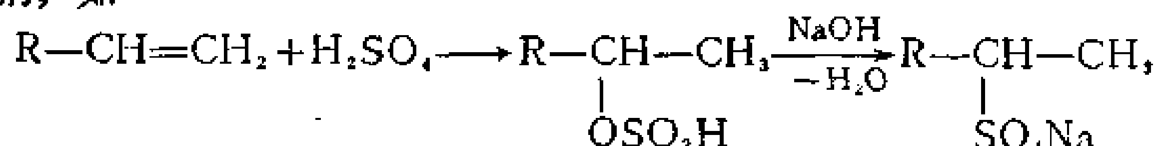


$$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_nSO_3Na \qquad (n\text{为}1\text{—}4)$$

此种表面活性剂在水中有很好的溶度，有较好的钙皂（污垢）分散能力与起泡能力，还具有较好的抗盐能力。(同时，另一化合物 R—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_n-H$ 也可制成类似的硫酸酯盐。)

最早合成的，可用于硬水中的表面活性剂——“土耳其红油”，是蓖麻油硫酸化后的产品。硫酸与油中的 OH 基作用生成硫酸酯，但也与 C=C 作用，并且有甘油酯的水解等，故产品为一复杂的混合物。不饱和脂肪酸酯如油酸丁酯、蓖麻油酸丁酯，皆可硫酸化制成硫酸酯盐，是低泡性的表面活性剂。

除用高级醇及天然不饱和油酯为原料外，还可以用烯烃硫酸化以制备硫酸酯盐。烯烃来自烷烃（如石蜡裂解）。选择 C_8—C_{18} 的不饱和烯烃，硫酸化后可制成性能良好的硫酸酯型表面活性剂，如

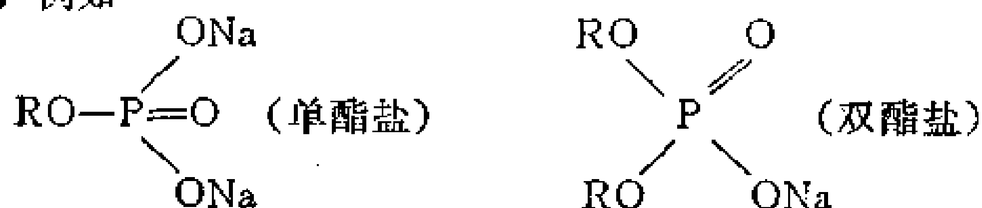


$$R-CH=CH_2+H_2SO_4 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} R-\underset{\displaystyle SO_4Na}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

这种表面活性剂有较好的溶解度与起泡性。在硫酸化过程中，实际上除形成硫酸单酯外，还生成硫酸二烷基酯、磺酸、砜以及聚合物等。所以，这种产品也是复杂的混合物。此类表面活性剂在欧洲生产较多。

4．磷酸酯盐

此类表面活性剂与硫酸酯盐相似，但可以有单酯盐和双酯盐两种，例如



RO—P(=O)(ONa)₂（单酯盐）　　(RO)₂P(=O)ONa（双酯盐）

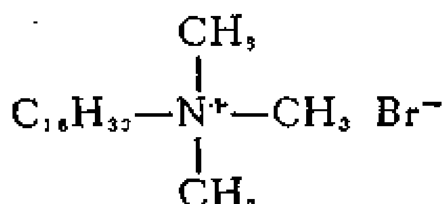
也有聚氧乙烯化的高级醇的磷酸酯以及聚磷酸酯等。此类表面活

性剂应用较少，生产不多，抗电解质及抗硬水性较强，为低泡表面活性剂，常用作乳化剂、抗静电剂及抗蚀剂等。

2.2 阳(或正)离子表面活性剂

此类表面活性剂中，绝大部分是含氮的化合物，也就是有机胺的衍生物。简单有机胺的盐酸盐或醋酸盐 ($RNH_2 \cdot HCl$或$RNH_2 \cdot HAc$) 可在酸性介质中用作乳化、分散、润湿剂，也常用作浮选剂以及作为颜料粉末表面的憎水剂。有机胺盐表面活性剂的缺点，是当溶液的 pH 值较高时(>7)，自由胺容易析出，从而失去表面活性。

一般常用的阳离子表面活性剂为季铵盐，即 NH_4^+ 的四个氢原子被有机基团所取代，成为 $R_1R_2\overset{+}{N}R_3R_4$，称为季铵离子。四个R基中，一般只有 1—2 个 R 基是长碳氢链，其余的 R 基的碳原子数大多为 1—2 个，如十六烷基三甲基溴化铵：



以吡啶(NC_5H_5)作为阳离子基础的烷基吡啶盐也是一类重要的季铵盐，如十二烷基吡啶盐酸盐：



季铵盐的合成方法比较简单，主要是季铵化反应，例如

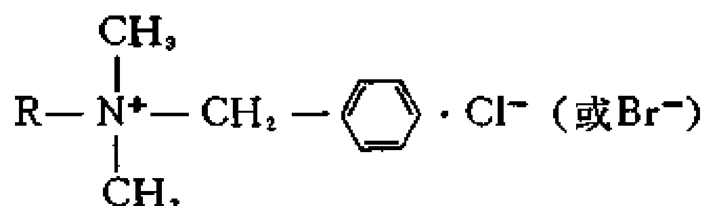


和



季铵盐与胺盐不同，不受 pH 变化的影响，不论在酸性、中性或碱性介质中，季铵离子皆无变化。季铵盐这种阳离子表面活性剂除具有表面活性外，还有一个与阴离子及非离子表面活性剂不同的特点，即其水溶液有很强的杀菌能力，因此常用作消毒、

灭菌剂。典型的杀菌剂是



R 一般是十二烷基或是自椰子油提取的混合烷基(C_8—C_{14}，以C_{12}为主)。

阳离子表面活性剂除上述的杀菌性外，另一特点就是容易吸附于一般固体表面。这主要是由于：在水介质中的固体表面（即固-液界面)一般是负电性的，正表面活性离子容易强烈地吸附于其上，因此常能赋予固体表面某些特性（如憎水性)，于是具有某些特殊用途。例如，阳离子表面活性剂常用作矿物浮选剂，使矿粉表面变为憎水性，易附着于气泡上而浮选出来。又如，在沥青乳状液中作为乳化剂，当铺路洒在路面时，碎石表面因强烈吸附阳离子表面活性剂而成为亲油表面，同时容易发生“破乳”，沥青就容易粘附在碎石表面，提高铺路效率。其它，如在纺织工业中作为柔软剂、抗静电剂，在涂料工业中作为颜料分散剂等，皆与阳离子表面活性剂容易吸附的特性有关。

阳离子表面活性剂的缺点是价格较高，洗涤性能较差。

2.3 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂是较晚应用于生产中的一类表面活性剂。但自三十年代开始应用以来，发展非常迅速，应用也非常广泛，很多性能超过离子表面活性剂。随着石油工业的发展，原料来源丰富，工艺不断改进，成本日渐降低，其产量占表面活性剂总产量的百分率越来越高，逐渐有超过其它表面活性剂的趋势。

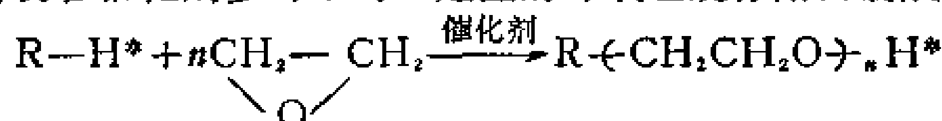
非离子表面活性剂在水溶液中不电离，其亲水基主要是由具有一定数量的含氧基团（一般为醚基和羟基）构成。正是这一特点决定了非离子表面活性剂在某些方面比离子型表面活性剂优

越：因为在溶液中不是离子状态，所以稳定性高，不易受强电解质无机盐类存在的影响，也不易受酸、碱的影响，与其它类型表面活性剂的相容性好，能很好地混合使用；在水及有机溶剂中皆有较好的溶解性能（视结构不同而有所差别）。由于在溶液中不电离，故在一般固体表面上亦不易发生强烈吸附。

非离子表面活性剂产品，大部分呈液态或浆状，这是与离子性表面活性剂不同之处。随温度升高，很多非离子表面活性剂在水中变得不溶，此亦为其特点。

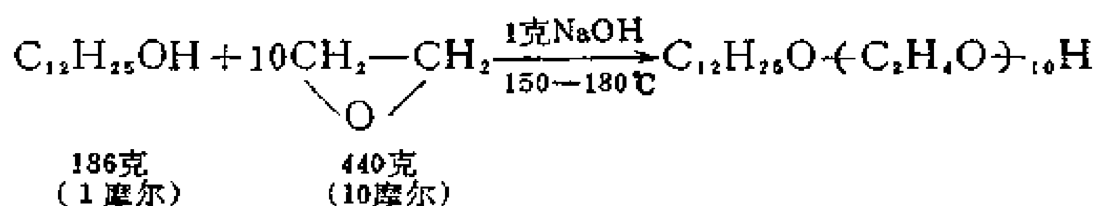
现在应用的非离子表面活性剂的亲水基，主要是由聚乙二醇基即聚氧乙烯基：$-(C_2H_4O)_n-H$构成；另外就是以多醇（如甘油、季戊四醇、蔗糖、葡萄糖、山梨醇等）为基础的结构。

聚氧乙烯为亲水基的表面活性剂的合成步骤比较简单。一般即以有亲油基及活性氢（如$-OH$，$-NH_2$，$-COOH$中的H）的化合物在催化剂参与下与一定量的环氧乙烷作用而制成：



$$R-H^* + nCH_2-CH_2(-O-) \xrightarrow{催化剂} R\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}H^*$$

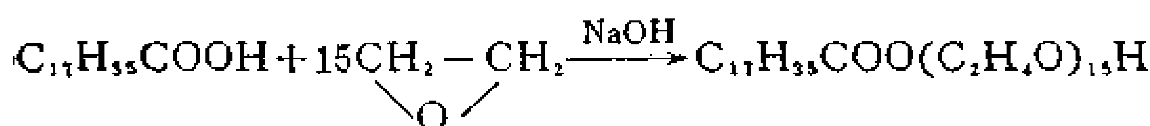
H^*表示活性氢。例如月桂醇聚氧乙烯醚的合成：



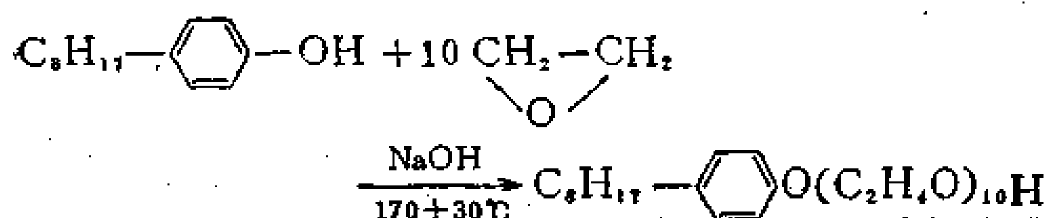
$$\underset{\substack{186克\\(1摩尔)}}{C_{12}H_{25}OH} + \underset{\substack{440克\\(10摩尔)}}{10CH_2-CH_2(-O-)} \xrightarrow[150-180℃]{1克NaOH} C_{12}H_{25}O\text{-}(C_2H_4O)_{10}\text{-}H$$

反应直到液体月桂醇（1摩尔）吸收了440克环氧乙烷为止。

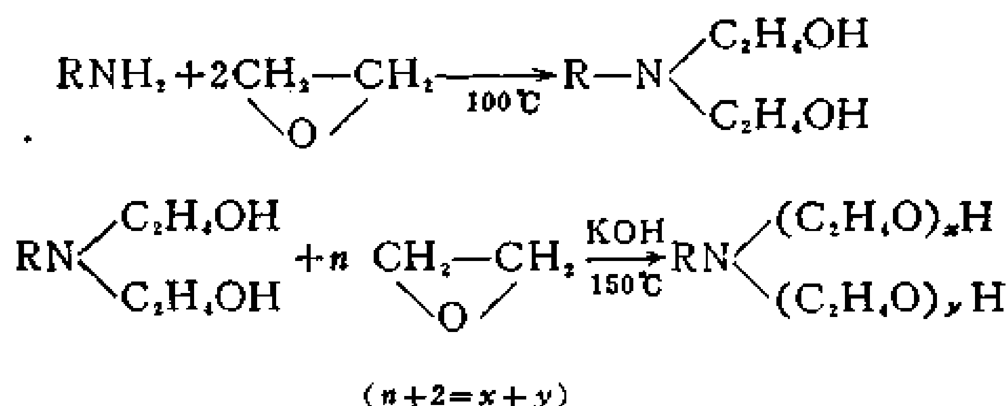
其它含活性氢的化合物与环氧乙烷的反应亦与此相似，例如：



$$C_{17}H_{35}COOH + 15CH_2-CH_2(-O-) \xrightarrow{NaOH} C_{17}H_{35}COO(C_2H_4O)_{15}H$$



$$C_8H_{17}-C_6H_4-OH + 10CH_2-CH_2(-O-) \xrightarrow[170\pm30℃]{NaOH} C_8H_{17}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{10}H$$



非离子表面活性剂的进一步分类可归纳如下：

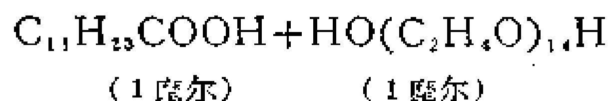
1. 脂肪醇聚氧乙烯醚，$R-O\leftarrow C_2H_4O\rightarrow_nH$

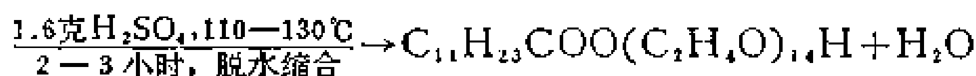
脂肪醇与环氧乙烷的加成物。不饱和醇衍生物的流动性较饱和醇衍生物好，而饱和醇衍生物的润滑性质较好。某些天然油脂结构中有羟基，经适当的聚氧乙烯化后即可制成有良好性能的表面活性剂。如聚氧乙烯化的蓖麻油，就是一种良好的乳化剂。

此类表面活性剂的稳定性较高（因在其结构中，醇的烃基与聚氧乙烯之间是较稳定的醚键）；与烷基苯酚聚氧乙烯醚相比，较容易生物降解；也比脂肪酸聚氧乙烯酯的水溶性好，并且有较好的润湿性能。

2. 脂肪酸聚氧乙烯酯，$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$

此类表面活性剂，如 $C_{17}H_{33}COO(C_2H_4O)_nH$（油酸酯）及 $C_{17}H_{35}COO(C_2H_4O)_nH$（硬脂酸酯），由脂肪酸与环氧乙烷缩合制得。此外，还可用脂肪酸与聚乙二醇酯化而得。例如





用不同分子量的聚乙二醇，即可得不同$\leftarrow C_2H_4O\rightarrow$数的酯。酸与醇的分子比应控制在1:1。高的分子比则易生成更多的双酸酯(在任何比例皆会有双酯生成)。在环氧乙烷加成反应中，初看似不会

生成双酯，实际上通过酯交换反应仍有双酯生成：



$$RCOO(C_2H_4O)_nH + RCOO(C_2H_4O)_nH \rightleftharpoons RCOO(C_2H_4O)_nOCR + HO(C_2H_4O)_nH$$

而且在当时的反应条件下，交换平衡很快就建立，单酯、双酯及聚乙二醇的分子比为2:1:1。由此看来，两种合成法所得的产品并不完全相同，因而性质亦有所差异。

脂肪酸聚氧乙烯酯分子中有酯基(—COOR)，在酸、碱性热溶液中皆易水解，不如亲油基与亲水基以醚键结合的表面活性剂那样稳定。此种表面活性剂的起泡性较差，但具有较好的乳化性能。

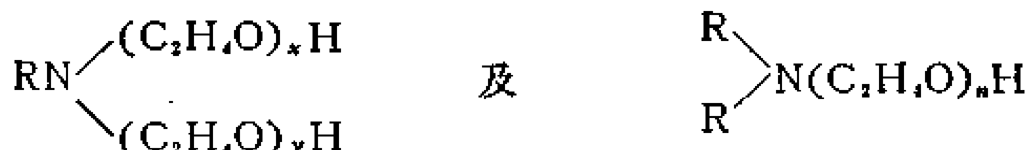
3. 烷基苯酚聚氧乙烯醚，$R—C_6H_4—O(C_2H_4O)_nH$

此类表面活性剂的基本结构与脂肪醇聚氧乙烯醚相似，但R的碳原子数要少些，一般是八碳或九碳烷基，很少有十二个碳原子以上的。苯酚也可用其它酚（如甲苯酚、萘酚）代替，但较少用。烷基苯酚聚氧乙烯醚的化学性质很稳定，不怕强酸、强碱，即使在温度较高时亦不易破坏。因此，可用于金属酸洗的溶液配方中，用于强碱性洗涤剂中。遇某些氧化剂，如次氯酸盐、高硼酸盐及过氧化物等，亦不易氧化。

在此类表面活性剂中，由于环氧乙烷加入量不同，可以制成油溶性、弱亲水性以及浊点达100℃（或以上）的强亲水性的加成物。例如壬烷基苯酚的加成物，当环氧乙烷分子数n为1—6时，加成物为油溶性，不溶于水；$n>8$时，则得可溶于水的化合物，浊点在50℃以上；$n=8—9$者，润湿性与去污力皆好，乳化性能也不错，故应用极广；n在10以上者，浊点逐渐增高，甚至超过100℃，润湿性与去污力逐渐下降；n较大的($n>15$)应用较少，仅适于作特殊应用方面的乳化、分散剂。自其物理化学性质来看，也有一定规律：$n=8—10$的化合物，其水溶液的表面张力较低，润湿性较好；以后随n变大则表面张力逐渐升高，而润湿能力降

低；$n>15$ 的化合物可在强电解质溶液中用作洗涤剂与乳化剂。烷基苯酚聚氧乙烯醚比其它非离子表面活性剂更不易生物降解，毒性也较大。

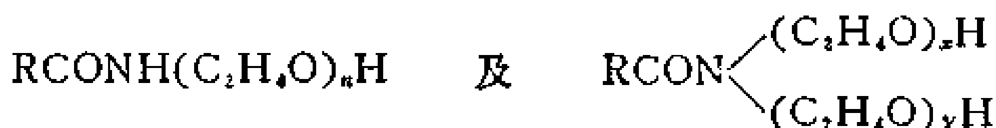
4. 聚氧乙烯烷基胺



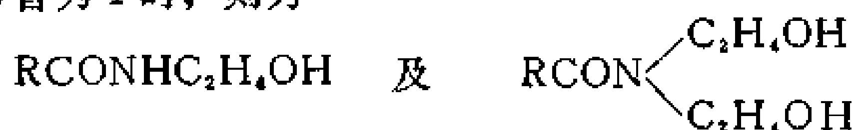
在这类表面活性剂中，当氧乙烯基的数目比较少时(即 x、y、n 值比较小)，如同其它非离子表面活性剂一样，不溶于水而溶于油；但因是有机胺结构，故可溶于低 pH 值的酸性水溶液中。也正由于这个原因，聚氧乙烯烷基胺同时具有非离子性及阳离子性表面活性剂的一些特性，如耐酸不耐碱，有一定的杀菌性等。当氧乙烯基的数目较大时，非离子性增加，则不像脂肪胺盐类表面活性剂，在碱性溶液中不再析出，表面活性不受破坏。由于非离子性增加，阳离子性相对减少，故与阴离子表面活性剂的不相容性减弱，二者可以互相混合使用。此类表面活性剂常用于人造丝生产中，可以使再生纤维素丝的强度得到改进，并保持喷丝孔的清洁，不使污垢沉积。

$RN[(C_2H_4O)_xH]_2$ 的季铵盐 $RNCH_3[(C_2H_4O)_xH]_2^+Cl^-$ 是一种混合型的表面活性剂（阳离子-非离子混合型），用作抗静电剂、匀染剂、防蚀剂、沥青乳状液的乳化剂以及粘土在润滑脂中的分散剂。对于极性有机液体（如脂肪酸、脂肪胺等）在水中的乳状液，这种化合物也是一种合适的乳化剂。

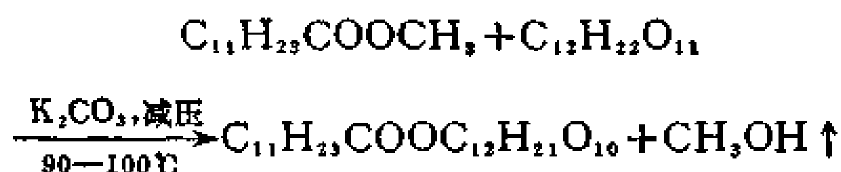
5. 聚氧乙烯烷基酰醇胺



当 x、y、n 皆为 1 时，则为



于水。蔗糖脂肪酸酯的合成条件稍有不同，是用脂肪酸甲酯与蔗糖在100℃以下进行酯交换，在二甲基甲酰胺介质中进行反应



$$C_{11}H_{23}COOCH_3+C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$\xrightarrow[90-100℃]{K_2CO_3,\text{减压}} C_{11}H_{23}COOC_{12}H_{21}O_{10}+CH_3OH\uparrow$$

蔗糖单脂肪酸酯无毒、无臭、无味，可作为乳化剂及低泡洗涤剂使用。

7. 聚氧烯烃整体共聚表面活性剂[6]

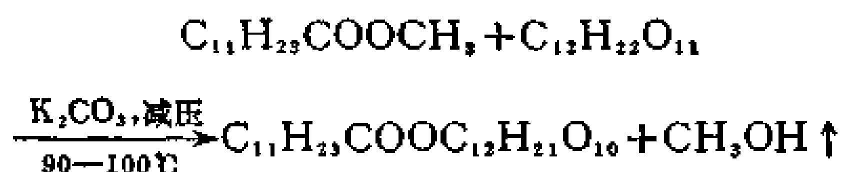
这是一类较新的非离子表面活性剂。其中经常应用的，是环氧丙烷和环氧乙烷的整体共聚物，其亲油部分是聚氧丙烯基，亲水部分是聚氧乙烯基。亲油、亲水部分的大小，可通过调节聚氧丙烯与聚氧乙烯比例加以控制。不同的比例和不同的聚合方式，可以得到各式各样的，具有不同性质的表面活性剂。根据不同的聚合方式，此类表面活性剂又可分为

（1）全整体共聚型　其合成步骤（自此可看出聚合方式）为：将一氧化烯烃加到一引发剂（含活性氢，如有—OH，—NH_2等基团）中，形成聚氧烯烃，然后再加入另一种氧化烯烃，又形成另一种聚氧烯烃。结果，在所形成的化合物中，一种聚氧烯烃的整体与另一种聚氧烯烃整体共聚联结起来。不管是否还有第三、第四次等的依次聚氧烯烃化的步骤发生，也不管以后所用的氧化烯烃是否在前面用过，所得产物全是各种聚氧烯烃的整体依次联结起来的化合物。因此，形成的表面活性剂即称为全整体共聚型的表面活性剂。简称全整聚表面活性剂。

（2）全杂乱聚合型　将一定比例的两种或两种以上的氧化烯烃混合物加至一引发剂中，使之聚合（杂乱聚合）。然后，再加入不同比例的同样的氧化烯烃混合物，或加入相同比例的另外两种或两种以上的氧化烯烃混合物。这种表面活性剂简称为全杂聚表面活性剂。

（3）整体聚合-杂乱聚合型及杂乱聚合-整体聚合型（简称

于水。蔗糖脂肪酸酯的合成条件稍有不同，是用脂肪酸甲酯与蔗糖在100℃以下进行酯交换，在二甲基甲酰胺介质中进行反应



$$C_{11}H_{23}COOCH_3+C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$\xrightarrow[90-100^\circ C]{K_2CO_3,减压}C_{11}H_{23}COOC_{12}H_{21}O_{10}+CH_3OH\uparrow$$

蔗糖单脂肪酸酯无毒、无臭、无味，可作为乳化剂及低泡洗涤剂使用。

7. 聚氧烯烃整体共聚表面活性剂[6]

这是一类较新的非离子表面活性剂。其中经常应用的，是环氧丙烷和环氧乙烷的整体共聚物，其亲油部分是聚氧丙烯基，亲水部分是聚氧乙烯基。亲油、亲水部分的大小，可通过调节聚氧丙烯与聚氧乙烯比例加以控制。不同的比例和不同的聚合方式，可以得到各式各样的，具有不同性质的表面活性剂。根据不同的聚合方式，此类表面活性剂又可分为

（1）全整体共聚型 其合成步骤（自此可看出聚合方式）为：将一氧化烯烃加到一引发剂（含活性氢，如有—OH，—NH_2等基团）中，形成聚氧烯烃，然后再加入另一种氧化烯烃，又形成另一种聚氧烯烃。结果，在所形成的化合物中，一种聚氧烯烃的整体与另一种聚氧烯烃整体共聚联结起来。不管是否还有第三、第四次等的依次聚氧烯烃化的步骤发生，也不管以后所用的氧化烯烃是否在前面用过，所得产物全是各种聚氧烯烃的整体依次联结起来的化合物。因此，形成的表面活性剂即称为全整体共聚型的表面活性剂。简称全整聚表面活性剂。

（2）全杂乱聚合型 将一定比例的两种或两种以上的氧化烯烃混合物加至一引发剂中，使之聚合（杂乱聚合）。然后，再加入不同比例的同样的氧化烯烃混合物，或加入相同比例的另外两种或两种以上的氧化烯烃混合物。这种表面活性剂简称为全杂聚表面活性剂。

（3）整体聚合-杂乱聚合型及杂乱聚合-整体聚合型（简称

整聚-杂聚型及杂聚-整聚型)。其聚合方式为：将一氧化烯烃加至一引发剂中，然后再加入两种或两种以上的氧化烯烃混合物—此为整聚-杂聚型；杂聚-整聚型，则次序相反。

根据聚合方式不同可以分为上述三类，根据引发剂官能团（活性氢）的多少（从单官能团引发剂到八官能团引发剂），还可作出更多的分类。

在上述三类表面活性剂中，以全整聚型的应用为最广。用单官能团引发剂聚合的产物如



$$RO(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH$$

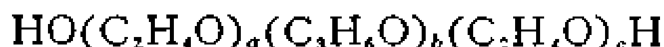
R为一烃基（一般为烷基）。调节 m 与 n 值可得具有各种性质的表面活性剂。如果维持聚氧乙烯和聚氧丙烯的“分子量”不变，而仅改变聚合次序，则得



$$RO(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_mH$$

其性质与 $RO(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH$ 有很大差别，浊点大为降低，起泡性能亦大大减弱。

自双官能团引发剂制备出的全整聚表面活性剂中，以丙二醇为引发剂合成的聚醚得到广泛的应用。其结构为



$$HO(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_cH$$

$b \geq 15$，$(C_2H_4O)_{a+c}$ 之量占20－90%。调节聚氧丙烯的“分子量”和聚氧乙烯的百分比，可得一系列具有不同性质的聚醚。聚醚中分子量小者润湿性能较好，起泡作用极差，洗涤作用不好；随着分子量增加，则洗涤性能变好，起泡作用亦渐增；分子量很大时则润湿性能不好，洗涤性能有所下降，但分散性能增加。这类表面活性剂不但可溶于水，也可溶于芳香烃、卤化烃及极性有机溶剂中，但不溶于烷烃（在烷烃中加入少量偶合剂，如己烯二醇或丙二醇的烷基醚，则可增加溶度）。

此类聚醚中有很多品种在低浓度时即有降低界面张力的能力，是许多水包油及油包水体系的有效乳化剂。聚醚对钙皂有良好分散作用，在浓度很稀时即可防止硬水中钙皂沉淀。聚醚有较

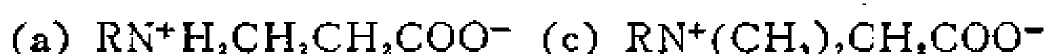
好的加溶作用。一般无臭、无味、无毒、无刺激性，有些品种可用于人造血液中作为乳化、分散剂。聚醚有很好的稳定性，与酸、碱及金属离子皆不起作用，其中还有不少醚是低泡性表面活性剂，在许多工业过程中甚至可以作消泡剂或抑泡剂。

关于全整聚型表面活性剂，除上述自双官能团引发剂得出者外，一般还有自多官能团引发剂制备出来的。例如，用甘油、乙烯二胺及多元醇、多乙烯多胺等作引发剂，顺次加入环氧丙烷、环氧乙烷，即得到多官能团引发的各种全整聚型非离子表面活性剂。此类表面活性剂常应用于原油破乳中。

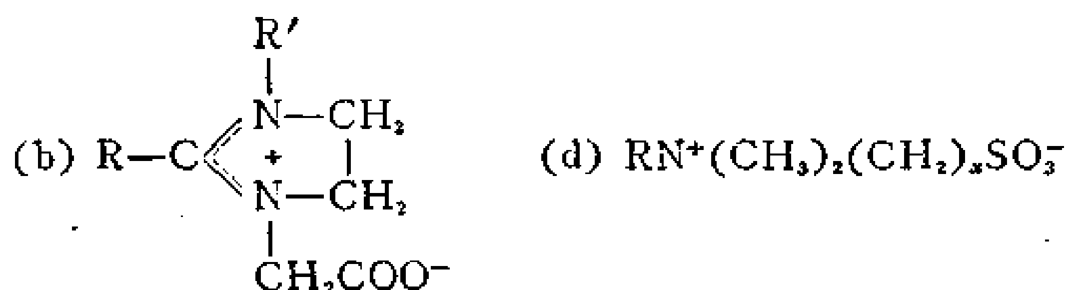
对于全杂聚型及整聚-杂聚型（或杂聚-整聚型）非离子表面活性剂，特别是多官能团引发的表面活性剂，目前应用与研究工作皆较少，商品生产也很少。

2.4 两性表面活性剂

此类表面活性剂的分子结构与蛋白质中的氨基酸相似，在分子中同时存在酸性基和碱性基，易形成“内盐”。这种物质很早就被发现，但作为表面活性剂在生产中应用，还是最近一些年来的事。两性表面活性剂中的碱性基主要是胺基或季铵基，酸性基主要是羧基和磺酸基（也有磷酸基等）。一些典型的化合物是



(a) $RN^+H_2CH_2CH_2COO^-$ (c) $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$



(b) 咪唑啉型：$R-C$ 环（$N(R')-CH_2-CH_2-N^+$），N 上连 CH_2COO^- (d) $RN^+(CH_3)_2(CH_2)_xSO_3^-$

有一类两性表面活性剂，如(a)、(b)、(c)，其性质是随溶液pH值而改变的。其中，(a)、(b)类化合物（当R′=H时），在pH值较低时（<等电点）呈阳离子性；而在pH值较高时（>等电点），则呈阴离子性。(c)类化合物为甜菜碱型，其在等电点以下

呈阳离子性，而在等电点以上则成“内盐”，不显示阴离子性质，(b)类表面活性剂亦有同样性质。(d)类化合物为另一类两性表面活性剂，其性质与溶液 pH 值无关。这种表面活性剂的阳离子部分是季铵离子，阴离子部分是强酸根，酸、碱强度相当，所形成的“内盐”呈中性，在任何 pH 值皆处于电离状态，故其性质基本不受 pH 值影响。

两性表面活性剂易溶于水，在较浓的酸、碱中，甚至在无机盐的浓溶液中也能溶解。但在有机溶剂中则不易溶解，也不易和碱土金属及其它一些金属离子（如Cu^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+},Cr^{3+}等）起作用。其杀菌作用比较柔和，也较少刺激性，不像阳离子表面活性剂那样对人体有毒性。此外，两性表面活性剂还具有防金属腐蚀和表面抗静电作用。

由于上述特性，特别是作用柔和，毒性小，两性表面活性剂常用作杀菌剂，防蚀剂，油漆颜料的分散剂，纤维柔软剂及抗静电剂，极性有机液体分散于水中的乳化剂，胶片乳剂的铺展剂，以及作为肥皂配方中的钙皂在水中的分散剂等等。

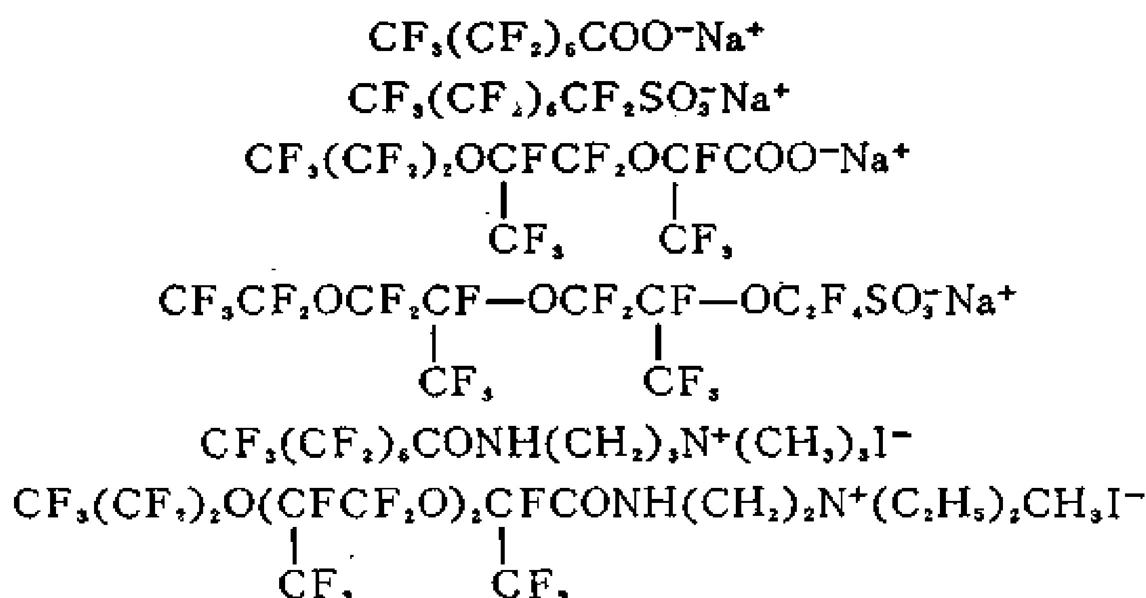
2.5 一些特殊类型的表面活性剂

1. 氟表面活性剂

主要是指在表面活性剂的碳氢链中，氢原子全部被氟原子取代了的全氟表面活性剂，这是氟有机化学发展进程中出现的产物。此类表面活性剂的碳氟链与一般碳氢链不同：首先，其憎水作用要比碳氢链强。这表现在：对于相同碳原子数，相同极性基的两类表面活性剂，氟化合物的表面活性比一般化合物大得多（此点在以后还将作进一步讨论）。其次，碳氟链不但憎水，而且憎油（此处的“油”是泛指非极性碳氢化合物液体）。全氟表面活性剂在固体表面上的单分子层不能被烷烃液体所润湿（铺展），以及全氟表面活性剂不但能大大降低水的表面张力，也能降低碳氢化合物液体（或其它有机溶剂）的表面张力，就是其憎油性质的表

现。

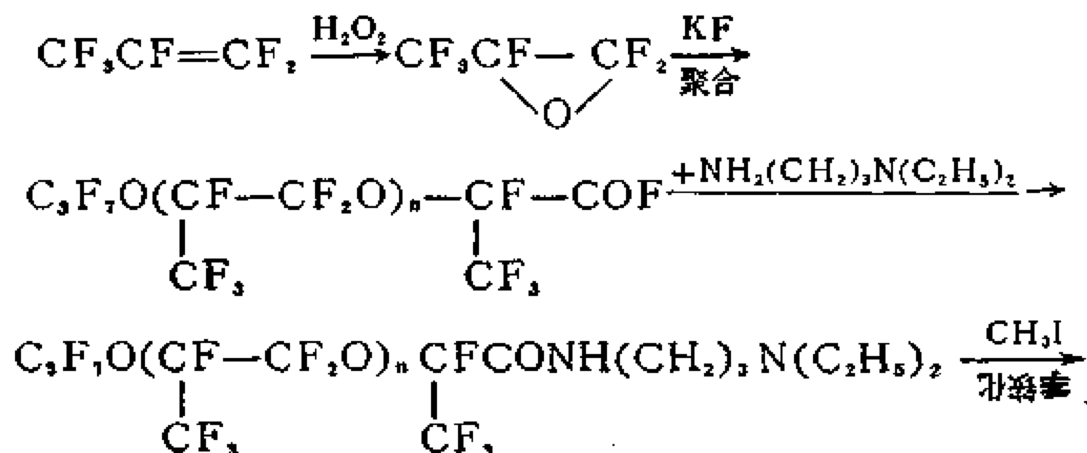
列在下面的是一些典型的氟表面活性剂。

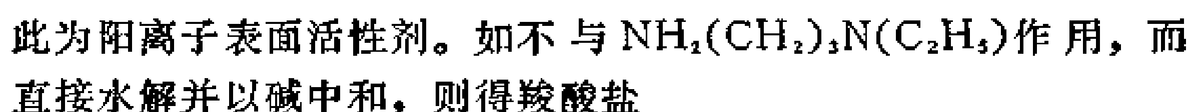


全氟表面活性剂有极高的表面活性，其水溶液的表面张力可低至20达因/厘米以下（有的甚至可低到12达因/厘米），这是其它类型表面活性剂远所不及的。氟表面活性剂的化学性质极其稳定，耐高温，不怕强酸、强碱，甚至强氧化剂也不能将其破坏。

碳氟链的取得主要是采用有名的Simons方法：电解需要氟化的物质在无水HF中的溶液（采用的电压应不致使F_2电解出来）。全氟羧酸（$C_nF_{2n+1}COOH$）及全氟烷磺酸（$C_nF_{2n+1}SO_3H$）作为制备氟表面活性剂的一种基本原料，即常用此法合成。

有全氟聚氧丙烯链的氟表面活性剂的合成，如下列反应所示





$$C_3F_7O(\underset{\substack{|\\CF_3}}{CF}-CF_2O)_n\underset{\substack{|\\CF_3}}{CF}CONH(CH_2)_3N^+(C_2H_5)_2CH_3I^-$$

此为阳离子表面活性剂。如不与 $NH_2(CH_2)_3N(C_2H_5)$ 作用，而直接水解并以碱中和，则得羧酸盐

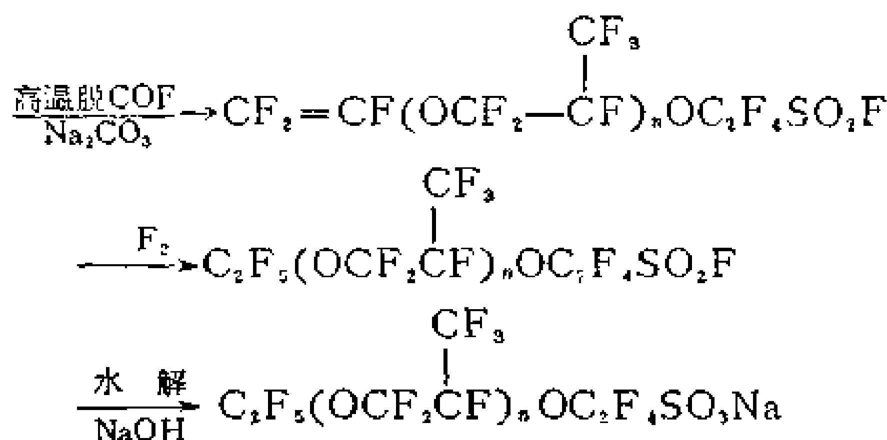
$$C_3F_7O(\underset{\substack{|\\CF_3}}{CF}-CF_2O)_n-\underset{\substack{|\\CF_3}}{CF}-COF \xrightarrow[+NaOH]{+H_2O,-HF} C_3F_7O(\underset{\substack{|\\CF_3}}{CF}-CF_2O)_n-\underset{\substack{|\\CF_3}}{CF}COONa$$



欲得磺酸盐，则采用下列合成路线

$$C_2F_4+SO_3 \longrightarrow \underset{\substack{|\\O}}{CF_2}-\underset{\substack{|\\SO_2}}{CF_2} \xrightarrow{F^-} O^-CF_2CF_2SO_2F$$

$$\xrightarrow{CF_3CF-CF_2\ (\text{环氧},\ O)} O=\underset{\substack{|\\F}}{C}-\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}F(O\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}F_2CF)_nOC_2F_4SO_2F$$



$$\xrightarrow[Na_2CO_3]{\text{高温脱}COF} CF_2=CF(OCF_2-\overset{CF_3}{\overset{|}{C}F})_nOC_2F_4SO_2F$$

$$\xrightarrow{F_2} C_2F_5(OCF_2\overset{CF_3}{\overset{|}{C}F})_nOC_2F_4SO_2F$$

$$\xrightarrow[NaOH]{\text{水 解}} C_2F_5(OCF_2\overset{CF_3}{\overset{|}{C}F})_nOC_2F_4SO_3Na$$

氟表面活性剂的碳原子数一般不能超过10，否则，在水中的溶度将太小，不能应用。氟表面活性剂由于其高度稳定性和高表面活性，常应用于镀铬电解槽中，防止铬酸雾的逸出，以保障工人健康；用于“轻水”配方中，作为油类及汽油火灾的高效灭火剂（只有在水溶液的表面张力和油-水界面张力极低时，水溶液才

能在油面铺展成为“轻水”，一般表面活性剂不能满足此条件)；也常用作氟高分子单体乳胶的乳化剂。氟表面活性剂具有既憎水又憎油的碳氟链，故常应用于形成既憎水又憎油的表面（制造既防水又防油的纺织品、纸张及皮革)。氟表面活性剂还用于抑制挥发有机溶剂的蒸发。

2. 硅表面活性剂

聚硅氧烷化合物（硅油、硅树脂即此种化合物）的憎水性非常突出，因此具备作为表面活性剂亲油部分的可能性。事实上，正是由于其憎水性较强，不长的硅氧烷链就能使化合物具有表面活性。例如



$$(CH_3)_3Si—O—Si(CH_3)_2CH_2—S—CH_2COOH$$

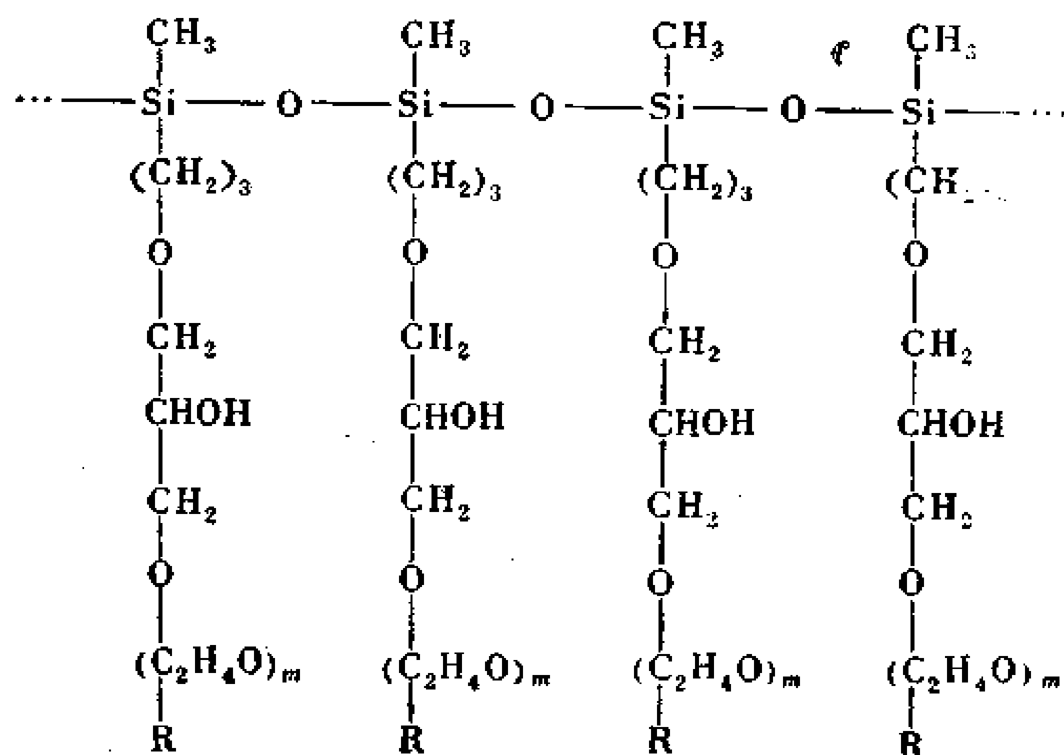
即具有明显的表面活性。又如



$$(CH_3)_3Si—CH_2CH_2COOH$$

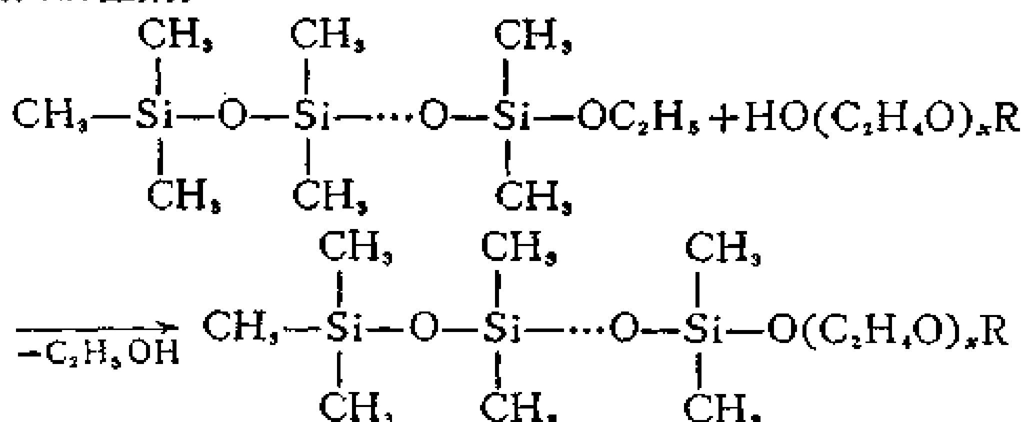
可溶于碱性液中，作为有效的硅油乳化剂使用。

在聚硅氧烷链的基础上，可以得到与环氧乙烷共聚而成的高分子表面活性剂，例如

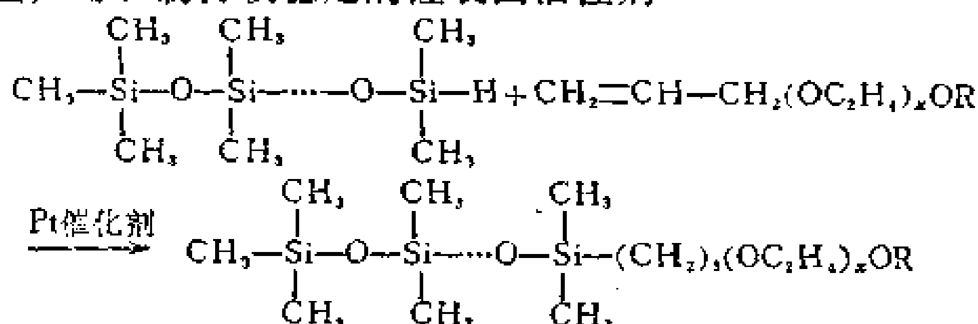


R 可以是 H，也可以是 $C_nH_{2n+1}(n<4)$。

通过下列反应则可制成表面活性高、以硅氧烷长链为亲油基的表面活性剂：



但此种表面活性剂的 Si—O—C 键易于水解（在酸性或碱性溶液中），将 Si—O—C 键换成 Si—C 键，则可克服这一缺点。通过下列反应，可以制得较稳定的硅表面活性剂[9]



这些硅表面活性剂的表面活性比一般表面活性剂的表面活性高。例如 $(CH_3)_3Si\text{-}(OSi(CH_3)_2)_3OSi(CH_3)_2\text{—}CH_2(C_2H_4O)_xCH_3$ ($x=13.4, 11.8$ 及 8.2) 水溶液(10^{-4}—$10^{-5}M$)的最低表面张力可低达 20 达因/厘米左右。而一般常见的碳氢链表面活性剂水溶液的最低表面张力则在 30 达因/厘米以上，比硅表面活性剂溶液的最低表面张力高得多。

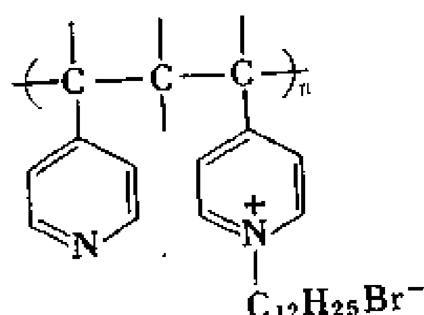
3．高分子表面活性剂

天然高分子物质，如水溶性蛋白质、树脂，是有名的保护胶体，现时仍在大量应用。许多合成的高分子物质，如聚乙烯醇，部分水解的聚丙烯酰胺以及聚丙烯酸盐等，一般多用作乳化剂和分散剂。基本上可以说，凡是有很高分子量的水溶性物质皆有保

护胶体性质。

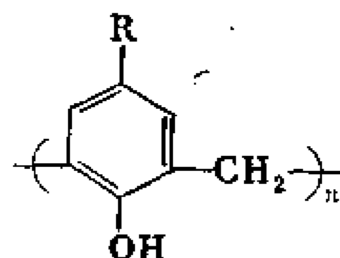
在工业上广泛应用的木质素磺酸盐——一种高分子电解质，是造纸的副产品。其分子量一般是1000—25000，具有复杂的化学结构，有酚基、醇基及羧基，磺酸基则在与酚基联结的 C_3 烷基的 α-及 β-位置上，一般是钠盐和钙盐，间或是铵盐。它们常用作固体的分散剂及水包油乳状液的稳定剂。由于价格便宜，使用时又不易起泡，适于大量生产。

将聚4（或2）-乙烯吡啶用 $C_{12}H_{25}Br$ 季铵化，就得到阳离子性高分子表面活性剂

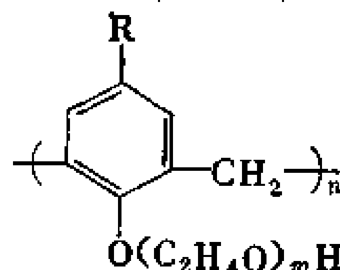


季铵化后的产物比原来的高分子物有更高的表面活性，在水溶液中显示出对苯及十二烷良好的加溶作用（在极稀的水溶液中即已有加溶作用）。

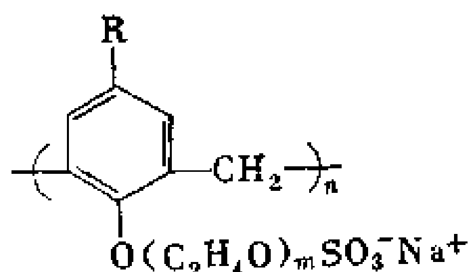
对位烷基苯酚与甲醛缩合即得线性高分子



以环氧乙烷处理后则得水溶性的非离子性高分子表面活性剂

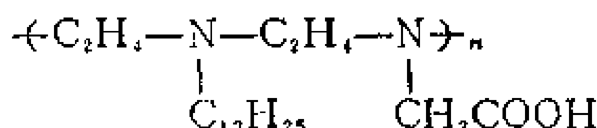


将此种表面活性剂再加以硫酸化，则得到阴离子性高分子表面活性剂



前面叙述过的整体共聚型非离子表面活性剂也是一种分子量较低的高分子表面活性剂。近年来用作原油破乳剂的所谓“超高分子量”破乳剂，则是分子量达数十以至数百万的环氧丙烷-环氧乙烷聚合的聚醚，是典型的非离子性高分子表面活性剂。

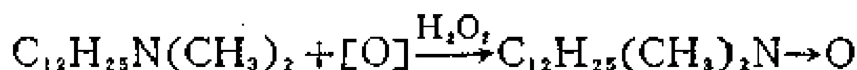
高分子表面活性剂也有两性的。例如，以 $C_{12}H_{25}Br$ 与聚乙烯亚胺的部分亚胺基作用后，再与 $ClCH_2COOH$ 反应，即得具有高表面活性的两性高分子表面活性剂



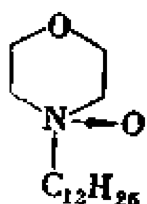
4. 其它

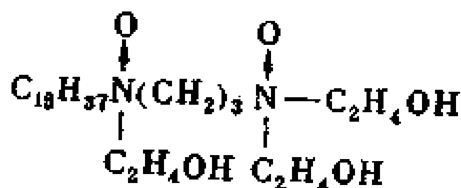
（1）叔胺氧化物

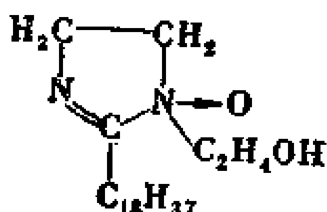
用 H_2O_2 氧化有一长碳氢链的叔胺，即得叔胺氧化物。例如

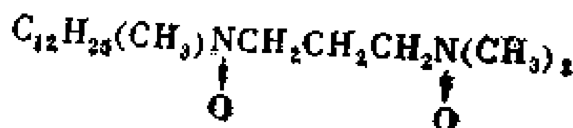


下列几种化合物皆属此类表面活性剂









这一类表面活性剂，除本身具有优良的洗涤及其它性能外，其突出的特点是能与一般洗涤剂复配成多泡而且稳定的配方，为一很好的增泡剂，其增泡效率比常用增泡剂月桂酰二乙醇胺还高。表 2.1 所示二种效力相同的配方中，叔胺氧化物用量仅为椰子油酰二乙醇胺的 1/3[10]。

表2.1 有同等起泡力的洗发剂配方

	A(%)	B(%)
月桂基硫酸钠	7.5	7.5
双（2-羟乙基）椰子油胺氧化物	—	1.0
椰子油酰二乙醇胺	3.0	—
水	89.5	91.5

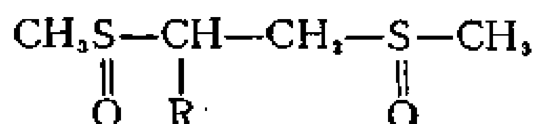
（2）亚砜表面活性剂

将烷基硫化物氧化即得亚砜；例如



R 为长碳氢链，R′ 一般为CH_3，也可以是其它烷基。此类表面活性剂是非离子性的，有相当好的表面活性。如$C_{12}H_{25}SOCH_3$的临界胶团浓度很小，约为$2\times10^{-4}M$，此时的溶液表面张力较低，约25达因/厘米；$C_{10}H_{21}SOCH_3$ 亦有相似性质[11,12]。

亚砜基也可以是两个，如下列化合物

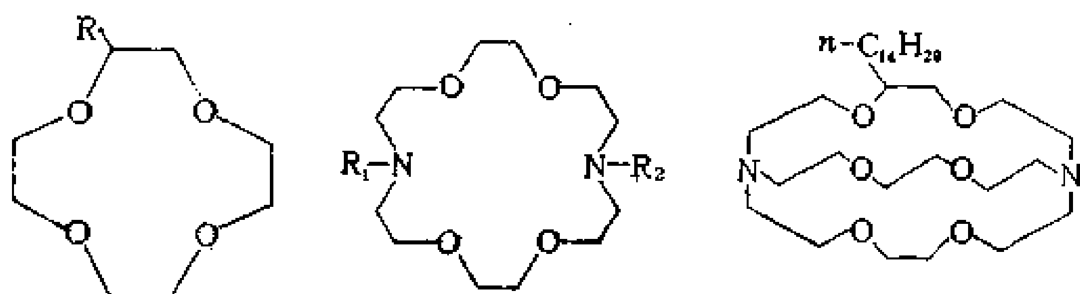


R的碳原子数为 6—20，水溶性较好，有表面活性，某些品种还具有良好的洗涤性能。

此类亚砜化合物和叔胺氧化物与有聚氧乙烯链的化合物不同，是极性基很小的非离子表面活性剂。

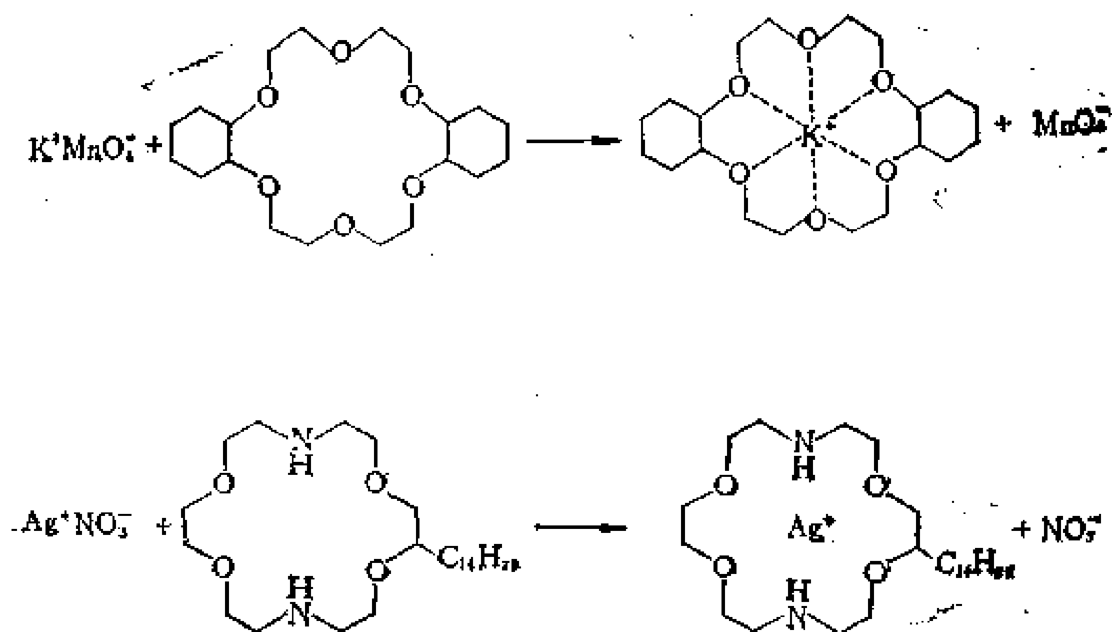
（3）冠醚类大环化合物[13]

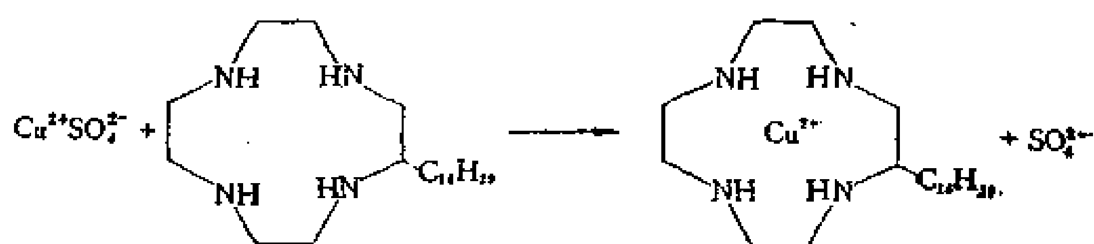
近年来迅速发展起来的冠醚类大环化合物，具有与金属离子络合、形成可溶于有机溶剂相的络合物的特性，因而广泛地用作“相迁移催化剂”。由于冠醚大环主要由聚氧乙烯构成，与非离子表面活性剂极性基相似，故在冠醚大环上加入烷基取代基，则可得到与非离子表面活性剂类似，但又有其独特性质的新型表面活性剂[14－16]，如



（R，R_1，R_2可以是长碳氢链）

这类表面活性剂的特点，即其极性基与某些金属离子能形成络合物，例如[15,16]





形成络合物之后，此类化合物实际上即自非离子表面活性剂转变为离子表面活性剂（在大环中“隐藏”了金属离子，成为一个整体），而且易溶于有机溶剂中，故大环化合物可用作相迁移催化剂。在合成时，可以调节环的大小，使之适应于与大小不同的离子的络合。

目前，对此类表面活性剂的表面以及胶体化学性质的研究尚少，很多问题还有待于进一步阐明。

表面活性剂的上述分类，基本上是按其亲水基团性质，并提出部分典型实例，进而说明一般，远未涉及随生产需求而不断发展的各种具体复杂情形。从生产应用的实际要求来看，不同场合往往需要在某方面的应用有特效的、具有不同特性的表面活性剂，也就是要“一把钥匙开一把锁”。但另一方面，也要求在表面活性剂的生产实践中克服烦琐哲学，品种不能过于繁杂特殊。因此，如能作到“一石二鸟”、甚至“一箭多雕”就更好，亦即希望有“万用”的多效表面活性剂。因而，目前有不少表面活性剂，其品种的发展趋势是：在一个表面活性剂分子中，同时具有不同类型的特性基团，因而就有可能具有“万用”、多效的性质。例如 $R-C_6H_4-O(C_2H_4O)_nSO_3^-Na^+$、$RNCH_3[(C_2H_4O)_xH]_2^+Cl^-$ 以及$RN^+[(C_2H_4O)_mH][(C_2H_4O)_nH]CH_2COO^-$等类型表面活性剂的出现，即反映了这一趋势。但是，这又在生产合成上带来一定困难，至少是工艺复杂，成本较高。而且，即使合成了这种多功能基的表面活性剂，往往也不一定能达到“万用”、多效的目的。因

此，同时存在发展另一种表面活性剂的趋势，即寻求适当的、不同类型表面活性剂的混合物以及表面活性剂与其它物质的混合物，以互相取长补短，通过相互作用而表现出特殊性质，达到多效之目的。寻求不同类型表面活性剂的有良好的应用性质的混合物，实际上即为探索不同表面活性剂的复配规律。混合表面活性剂的性质并非原组分性质的简单加合，而往往有相互促进或出现与原组分性质完全不同的情况。例如，某些阴离子表面活性剂在水中低溶解度的缺点，往往在与非离子表面活性剂混合后得到克服，同时表面活性也有所增加。一些表面活性剂与水溶性高分子化合物（如明胶、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等）的混合物还具有高分子表面活性剂（聚合电解质）的性质，如加溶能力增加以及无临界胶团浓度等。这就说明混合物的性质并非原组分的简单加合。又如，阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂在其碳氢链不太长(C_8—C_{12})或有适当的极性基团时互相混合，则混合表面活性剂的表面活性会大大提高（临界胶团浓度大大下降，溶液表面张力也大为降低）。所有这些现象必然有其内在原因，这就是分子间相互作用的关系和规律。研究这一规律，对于发展表面活性剂的理论并扩大其实际应用，都有很大的益处。

参考文献

[1] A. M. Schwartz, J. W. Perry, J. Berch, "Surface Active Agents", Vol. 2, Interscience, New York (1958).

[2] J. P. Sisley, "Encyclopedia of Surface-Active Agents", Chemical Publ., Vol. 1 (1952), Vol. 2 (1964).

[3] J. L. Moilliet, B. Collie, W. Black, "Surface Activity", E. and F. N. Spon, London (1961).

[4] W. M. Linfield, ed., "Anionic Surfactants", Vol. 1, Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1976).

[5] E. Jungermann, ed., "Cationic Surfactants", Marcel Dekker, New York (1970).

[6] M. J. Schick, ed., "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker, New York (1967).

[7] N. Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxyd-Addukte——ihre Herstellung und Analyse", Wissensch. Verlagges. mbh, Stuttgart (1976).

[8] L. G. Lundsted, I. R. Schmolka, in "Block and Graft Copolymerization", Vol. 2, Chapter 1, R. J. Ceresa, ed., John-Wiley & Sons, London (1976).

[9] B. Kanner, W. G. Reid, I. H. Peterson, *IEC Prod. Res. Devel.*, 6, 88 (1967).

[10] M. J. Schick, ed., "Nonionic Surfactants", Chapter 11, Marcel Dekker, New York (1967).

[11] N. Funasaki, S. Hada, *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 454 (1978).

[12] B. T. Ingram, A. H. W. Luckhurst, in "Surface Active Agents", p. 89, SCI, London (1979).

[13] J. H. Fendler, E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Chapter 11, Acad. Press, New York (1975).

[14] 小田良平，油化学， 26, 606 (1977).

[15] J. LeMoigne, J. Simon, *J. Phys. Chem.*, 84, 170 (1980).

[16] Y. Moroi, E. Pramauro, M. Gratzel, *J. Colloid Interface Sci.*, 69, 341 (1979).

第三章　表面活性剂在界面上的吸附

如果我们把棕黄色的煤油和白土（一种粘土）混合搅拌一定时间后加以澄清，可以看到上面的煤油变得清沏无色，而下面沉淀的白土则变成黄褐色。过滤后即可得到精制的无色煤油。在石蜡精制的过程中，亦以相似方法制取无色的高级石蜡，以供其它工业应用。这种有色物质自一相（在此为煤油这一液相）中迁移至界面（在此为煤油与白土的界面）、富集于界面的过程即为吸附。上例即为在固-液界面上的吸附。防毒面具滤除空气中的毒气则为固（活性炭等）-气界面上的吸附。物质自一相内部富集于界面上的现象即称为吸附现象。

吸附现象在各种界面上皆可发生。除上述在固-液界面或固-气界面上可以发生外，在液-液界面及液-气界面上也有吸附。对于表面活性剂而言，自其分子的两亲性这一基本结构性质来考虑，可以预料表面活性剂分子易于自溶液内部迁移到、并富集于溶液表面或“油”-水界面上，亦即易于发生界面吸附。

物质在固体表面（或界面）上的吸附量可以直接测量出来。例如，气体的吸附可以称量固体在吸附前后的重量，或测量吸附前后气体的压力，自吸附前后的固体重量差或气体压力差即可求出吸附量。对于固体自溶液中的吸附，则可测量液相中物质在吸附前后的浓度变化，自浓度差求出在固体上的吸附量。

在液体表面(或液-液界面)上的吸附量则不易直接测量出来。但表面活性剂在溶液表面或“油”(液)-水界面上的吸附，对改变表面或界面状态，影响界面的性质，从而产生一系列在应用中很重要的现象，如润湿、乳化、起泡、洗涤作用等，是密切相关的。因此，对易流动界面（即气-液、液-液界面）上的吸附作稍加

深入的讨论，是非常必要的。

3.1 Gibbs 吸附定理

Gibbs 公式是讨论表面活性剂在界面上吸附的基础，有必要对之作较详细的讨论。先考虑一下界面的情况。在实际体系中，两不相混溶液体间的界面或一液体的表面并非界限分明的几何平面，而是界限不十分清楚的薄层；此薄层可以是一、二以至几个分子厚，其成分和性质与界面两边的内部不同，名之曰界面相（或表面相)。图3.1即表示出这一模型。α及β分别为两不相混溶相，$AA'BB'$即为与α相及β相内部成分不同、性质不同的界面区域，即界面相(σ 相)。

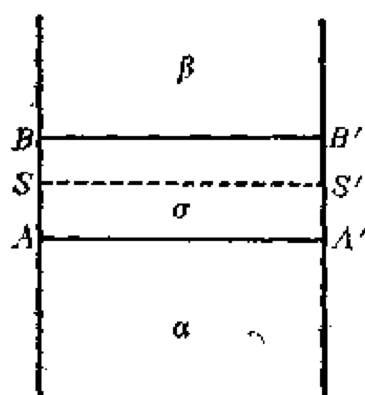


图3.1 界面相

若在σ相中划一平面SS'，V^α及V^β分别为体系中自体相α及β内直到SS'面时的二相体积。若V^α及V^β中的浓度皆是均匀的，则整个体系中组分i的摩尔数将为

$$n_i = C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta \qquad (3.1)$$

式中，C_i^α及C_i^β分别为α及β相中组分i的摩尔浓度。但在实际体系中，σ相这一界面区域的成分是不均匀的，故实际的组分i的摩尔数与式(3.1)所表示的有差别。若以n_i^σ代表此差别，则得

$$n_i^\sigma = n_i^0 - (C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta) \qquad (3.2)$$

式中，n_i^0为实际体系中组分i的摩尔数。n_i^σ即为实际体系与理想体系中组分i的摩尔数差，称为表面过剩。若以SS'面的面积为A,则单位面积上的过剩为$\Gamma_i = n_i^\sigma / A$。

相应于上述体系的内能的微小、可逆的变化为(参看第一章)

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\sigma \qquad (3.3)$$

U^σ为一过剩量（界面过剩能)。若仅考虑过剩能量部分，则得(自热力学基础)

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \Sigma\mu_i dn_i^s + \gamma dA \tag{3.4}$$

对于一几何面，$V^s=0$，故上式即

$$dU^s = TdS^s + \Sigma\mu_i dn_i^s + \gamma dA \tag{3.5}$$

而U^s为 S^s，Σn_i^s 及A的函数，即

$$U^s = S^s\left(\frac{\partial U^s}{\partial S^s}\right) + \Sigma n_i^s\left(\frac{\partial U^s}{\partial n_i^s}\right) + A\left(\frac{\partial U^s}{\partial A}\right) \tag{3.6}$$

（因U^s为一一级齐次函数，自Euler的齐次函数定理[1]即得此关系），亦即自式(3.6)

$$U^s = TS^s + \Sigma\mu_i n_i^s + \gamma A \tag{3.7}$$

微分此式，再与式(3.5)比较，即得

$$S^s dT + \Sigma n_i^s d\mu_i + Ad\gamma = 0 \tag{3.8}$$

温度恒定时，则有

$$-d\gamma = \Sigma\frac{n_i^s}{A}d\mu_i = \Sigma\Gamma_i d\mu_i \tag{3.9}$$

此即单位表面上的过剩（组分i）与表面张力γ及化学势μ_i（组分i)的关系。

应该注意，式(3.9)中的Γ_i值是不确定的，因为随SS'面位置之不同，而Γ_i（及n_i^s)可有不同的数值。Gibbs采用了一个方法来确定Γ_i之值。他指出，不论体系的组分有多少，总有一个SS'位置可使某一组分的过剩为零。图 3.2 中的S_2S_2'即为使组分i的过剩为零的分界面。图中的曲线表示组分i的浓度(C_i)变化。自图可以看出，如分界面不在S_2S_2'处而在S_1S_1'处时，则组分i的过剩不是零。分界面划定之后，其余各组分的过剩量随即确定下来。此种使某一组分过剩为零时的过剩以$\Gamma_i^{(1)}$表示，上角(1)表示组分1之过剩为零。于是吸附公式即为

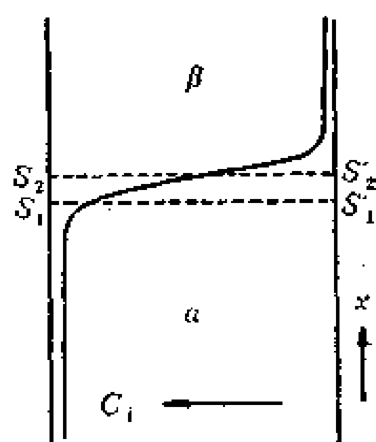


图3.2　Gibbs分界面

$$-d\gamma = \sum_2 \Gamma_i^{(1)} d\mu_i \qquad (3.10)$$

通常取溶剂为组分1。对于二组分体系（如只有一种溶质的溶液），即得

$$-d\gamma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \qquad (3.11)$$

$\Gamma_i^{(1)}$ 的物理意义，可从另一角度来考虑。我们若采用界面区域为一有一定厚度（即有一定体积而非几何面）的表面相(σ，见图3.1)这一概念，即假设界面有体积为 V^σ，则体系界面相内能的微小变化为

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - PdV^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \qquad (3.12)$$

应用前述的相同处理方法，可得

$$S^\sigma dT - V^\sigma dP + \sum n_i^\sigma d\mu_i + Ad\gamma = 0 \qquad (3.13)$$

注意 n_i^σ 为表面相(σ)中组分 i 的摩尔数，并非过剩。在温度与压力恒定时

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i^\sigma d\mu_i \qquad (3.14)$$

Γ_i^σ为组分 i 在单位表（界）面上的表面相的浓度，即表面浓度，并非过剩。对于二组分体系：

$$-d\gamma = \Gamma_1^\sigma d\mu_1 + \Gamma_2^\sigma d\mu_2 \qquad (3.15)$$

利用Gibbs-Duhem关系($N_1 d\mu_1 - N_2 d\mu_2 = 0$，$N_1$ 及 N_2 分别为组分 1 及 2 在溶液中的摩尔数)，与式(3.15)联合即得

$$-d\gamma = [\Gamma_2^\sigma - (N_2/N_1)\Gamma_1^\sigma] d\mu_2 \qquad (3.16)$$

与式(3.11)相比较，即知$\Gamma_2^{(1)} = [\Gamma_2^\sigma - (N_2/N_1)\Gamma_1^\sigma]$。在此，$\Gamma_1^\sigma$为1厘米^{2}表面相中组分 1 的摩尔数，体相中有相同摩尔数组分 1 的溶液含有组分 2 的摩尔数即为$\Gamma_1^\sigma(N_2/N_1)$。因此，在推广至多组分体系时*，自Gibbs划面所得出的单位表面过剩$\Gamma_i^{(1)}$的物理意义

* 对于多组分，应用Gibbs-Duhem关系 $d\mu_1 = -\sum_2 \frac{N_i}{N_1} d\mu_i$，及 $-d\gamma = \Gamma_1^\sigma d\mu_1 + \sum_2 \Gamma_i^\sigma d\mu_i$，二式合并即得 $-d\gamma = \sum_2 \left(\Gamma_i^\sigma - \Gamma_1^\sigma \frac{N_i}{N_1}\right) d\mu_i$ 与式（3.10）比较即知 $\Gamma_i^{(1)} = \left(\Gamma_i^\sigma - \Gamma_1^\sigma \frac{N_i}{N_1}\right)$。

是；若自1平方厘米溶液表面上及内部各取一部分，其中溶剂的分子数目一般多，则表面部分的组分 i 比内部所多的摩尔数即为 $\Gamma_i^{(1)}$。

1. 表面活性剂在溶液表面上的吸附

自式(3.10)可得

$$-d\gamma/RT=\sum_{i=2}\Gamma_i^{(1)}d\ln a_i \qquad (3.17)$$

对于一非离子性表面活性剂溶液，情形较为简单，上式可化为

$$-d\gamma/RT=\Gamma_2^{(1)}d\ln a_2 \qquad (3.18)$$

$\Gamma_2^{(1)}$ 及 a_2 分别为此种表面活性剂的表面吸附量（表面过剩）和在溶液中的活度。在一般情况下，非离子表面活性剂的浓度很小（$<10^{-2}M$），故式(3.18)可近似地写为

$$-d\gamma/RT=\Gamma_2^{(1)}d\ln C_2 \qquad (3.19)$$

式中，C_2 为表面活性剂浓度。自此式即可从实验中求得的 γ-C 关系计算出表面活性剂的吸附量。此式表明，若一溶质能降低溶剂的表面张力，它就被吸附（即富集于表面）。表面活性剂皆能降低水的表面张力（且降低 γ 的能力极强），所以表面活性剂在水溶液表面被强烈地吸附。

对于离子性表面活性剂，情况比较复杂。在水溶液中存在着正、负离子和水分子，在表面相中也同样有这些离子和分子；在体相和表面相中，皆须考虑它们的平衡关系。对于1-1型不水解的离子表面活性剂，如 Na^+R^-（R^-为表面活性离子），在水溶液中基本完全电离，自式(3.17)得

$$-d\gamma/RT=\Gamma_{Na^+}^{(1)}d\ln a_{Na^+}+\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln a_{R^-}+\Gamma_{H^+}^{(1)}d\ln a_{H^+}+\Gamma_{OH^-}^{(1)}d\ln a_{OH^-}$$

根据电中性原则

$$\Gamma_{Na^+}^{(1)}+\Gamma_{H^+}^{(1)}=\Gamma_{R^-}^{(1)}+\Gamma_{OH^-}^{(1)}$$

及溶液中水平衡条件

$$a_{H^+}\cdot a_{OH^-}=K_W$$

上式可写为

$$-d\gamma/RT=\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln a_{Na^+}\cdot a_{R^-}$$
$$+(\Gamma_{Na^+}^{(1)}-\Gamma_{R^-}^{(1)})d\ln a_{Na^+}\cdot a_{OH^-}$$

对于1-1型不水解的电解质

$$a_{Na^+}\cdot a_{R^-}=m_{Na^+}\cdot m_{R^-}\cdot f_{\pm}^2$$

式中，m为重量摩尔浓度，$f_{\pm}$为平均活度系数。假设在表面相中$\Gamma_{Na^+}^{(1)}=\Gamma_{R^-}^{(1)}$，于是得

$$-d\gamma/RT=2\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln m_{Na^+R^-}f_{\pm}^2 \qquad (3.20)$$

溶液很稀时，则得

$$-d\gamma/2RT=\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln m_{Na^+R^-}=\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln C_{Na^+R^-} \qquad (3.21)$$

在此，C为体积摩尔浓度。此式即为应用于离子性表面活性剂水溶液表面吸附的Gibbs公式。应注意到RT前面的系数为2。

溶液中有过量的无机盐（如Na^+X^-）存在时，离子强度近于恒定，各种离子的活度系数亦近于恒定；而且在不水解的中性强电解质水溶液中，氢离子浓度与氢氧离子浓度亦不变，故自式(3.17)即得

$$-d\gamma/RT=\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln m_{R^-}\doteq\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln C_{R^-} \qquad (3.22)$$

有关H^+、OH^-、X^-及Na^+的各项，在式(3.22)中已略去（因m_{H^+}、m_{OH^-}、m_{X^-}值恒定，m_{Na^+}值因加入过量无机盐Na^+X^-亦近于恒定)。在此式中，RT前面的系数为1。

自上述情况可见，一种不水解的1-1型离子表面活性剂在溶液表面上的吸附计算，加与未加无机盐时，Gibbs公式的RT的系数不同，有过量无机盐时（或离子强度恒定时）采用$1RT$的形式，无盐时则采用$2RT$的形式。

若溶液中的无机盐既非过量，又非离子强度恒定，则Gibbs公式既非$1RT$形式，亦非$2RT$形式，而是介乎二者之间。例如，溶液中加入少量的NaCl，则Gibbs公式为[2]

$$-d\gamma=yRT\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln C_{Na^+R^-} \qquad (3.23)$$

式中，$y=1+C_{R^-}/(C_{R^-}+C_{NaCl})$

但若所加的无机盐量使溶液一直维持离子强度不变，即使无

机盐并非过量，根据强电解质理论，溶液中的活度系数不变，m_{Na^+}不变，Cl^-为无机离子，其表面吸附极小，可略。于是[3]

$$
\begin{aligned}
-d\gamma/RT &= \sum_i \Gamma_i^{(1)} d\ln a_i \\
&= \Gamma_{Na^+}^{(1)} d\ln a_{Na^+} + \Gamma_{R^-}^{(1)} d\ln a_{R^-} \\
&\quad + \Gamma_{Cl^-}^{(1)} d\ln a_{Cl^-} + \Gamma_{H^+}^{(1)} d\ln a_{H^+} \\
&\quad + \Gamma_{OH^-}^{(1)} d\ln a_{OH^-}
\end{aligned}
$$

可化为

$$-d\gamma/RT = \Gamma_{R^-}^{(1)} d\ln m_{R^-} \approx \Gamma_{R^-}^{(1)} d\ln C_{R^-} \qquad (3.24)$$

仍为$1RT$形式的Gibbs吸附公式，即式(3.22)。

如果Na^+R^-在水中易水解(如羧酸钠)，则式(3.17)应写为

$$
\begin{aligned}
-d\gamma/RT = \Gamma_{Na^+}^{(1)} d\ln a_{Na^+} + \Gamma_{R^-}^{(1)} d\ln a_{R^-} + \Gamma_{H^+}^{(1)} d\ln a_{H^+} \\
+ \Gamma_{OH^-}^{(1)} d\ln a_{OH^-} + \Gamma_{HR}^{(1)} d\ln a_{HR} \qquad (3.25)
\end{aligned}
$$

式中，HR 表示R^-水解后生成的酸。此时存在几种平衡

$$a_{H^+}\cdot a_{OH^-} = K_W$$

$$a_{H^+}\cdot a_{R^-}/a_{HR} = K_A$$

$$\Gamma_{Na^+}^{(1)} + \Gamma_{H^+}^{(1)} = \Gamma_{OH^-}^{(1)} + \Gamma_{R^-}^{(1)}$$

由此即有$d\ln a_{OH^-} = -d\ln a_{H^+}$，$d\ln a_{H^+} + d\ln a_{R^-} = d\ln a_{HR}$，将此结果及电中性关系代入式(3.25)即得

$$
\begin{aligned}
-d\gamma/RT = \Gamma_{Na^+}^{(1)} d\ln a_{Na^+} + (\Gamma_{R^-}^{(1)} + \Gamma_{HR}^{(1)}) d\ln a_{R^-} \\
+ (\Gamma_{HR}^{(1)} + \Gamma_{R^-}^{(1)} - \Gamma_{Na^+}^{(1)}) d\ln a_{H^+} \qquad (3.26)
\end{aligned}
$$

此即有水解情况的表面活性剂在溶液表面吸附的Gibbs 公式。

如果在溶液中加入一种有共同离子(Na^+)并且有缓冲作用的电解质（过量)，则式(3.26)简化为

$$
\begin{aligned}
-d\gamma/RT &= (\Gamma_{R^-}^{(1)} + \Gamma_{HR}^{(1)}) d\ln m_{Na^+R^-} \\
&= (\Gamma_{R^-}^{(1)} + \Gamma_{HR}^{(1)}) d\ln C_{Na^+R^-} \qquad (3.27)
\end{aligned}
$$

以上是关于一种表面活性剂在溶液表面吸附的Gibbs 公式的讨论。下面则进一步考虑混合表面活性剂溶液的表面吸附。

(1)同类型的表面活性剂混合物溶液

对于有i种非离子表面活性剂的混合溶液，Gibbs 公式为

$$-d\gamma/RT=\sum_i\Gamma_i^{(1)}d\ln a_i\approx\sum_i\Gamma_i^{(1)}d\ln C_i$$

欲求一种表面活性剂的表面吸附，可固定其它表面活性剂的浓度不变，测定溶液表面张力随此表面活性剂浓度变化之关系，自此求得吸附量，即

$$-(d\gamma/d\ln C_i)_{P,T,c_j}=RT\Gamma_i^{(1)} \qquad (3.28)$$

对于离子表面活性剂的混合溶液（表面活性剂组分皆为负离子性或正离子性），若在溶液中有大量无机盐存在时，即可应用式(3.28)求出表面吸附。若溶液中未加无机盐，则可应用$2RT$形式的Gibbs公式

$$-(d\gamma/d\ln C_i)_{P,T,c_j}=2RT\Gamma_i^{(1)} \qquad (3.29)$$

当然，这些情况都是对表面活性剂在溶液中不水解而言的。

(2)不同类型的表面活性剂混合物溶液

对于非离子性与离子性的混合物溶液，若溶液中有过量的无机盐，因电解质对非离子物无明显影响，则计算吸附量仍可采用$1RT$形式的Gibbs公式，即式(3.28)。若溶液中未加无机盐时，则吸附公式可近似地写为

$$-d\gamma/RT=2\sum_{im}\Gamma_{im}^{(1)}d\ln a_{im}+\sum_{in}\Gamma_{in}^{(1)}d\ln a_{in} \qquad (3.30)$$

(im表示离子型表面活性剂数目，in表示非离子表面活性剂数目)。分别计算离子性及非离子性表面活性的吸附时，对于离子表面活性剂采用下式：

$$-(d\gamma/d\ln a_{im})_{P,T,a_{jm},a_{in}}=2RT\Gamma_{im}^{(1)} \qquad (3.31)$$

对于非离子表面活性剂，则采用$1RT$式：

$$-(d\gamma/d\ln a_{in})_{P,T,a_{jn},a_{im}}=RT\Gamma_{in}^{(1)} \qquad (3.32)$$

上述计算吸附量的方法，对于在表面活性剂溶液中加入极性有机物（如醇类）时，亦可应用。

对于一种正离子表面活性剂和一种负离子表面活性剂的混合溶液，在有过量无机盐存在的情况下，则可得到

$$-d\gamma/RT=\Gamma_{R^+}^{(1)}d\ln m_{R^+}+\Gamma_{R^-}^{(1)}d\ln m_{R^-}$$

或

$$-d\gamma/RT=\Gamma^{(1)}_{R^+}d\ln C_{R^+}+\Gamma^{(1)}_{R^-}d\ln C_{R^-}$$

（R^+ 表示表面活性正离子）对于1:1的等摩尔混合溶液，则得

$$-d\gamma/RT=(\Gamma^{(1)}_{R^+}+\Gamma^{(1)}_{R^-})d\ln C_{R^+(或R^-)} \qquad (3.33)$$

自此可求出表面活性离子（正与负）的总吸附量。分别的单个表面活性离子的吸附量，则仍须采用维持其它组分浓度恒定的办法求出，即

$$-(d\gamma/d\ln C_{R^+})_{T,C_{R^-}}=RT\Gamma^{(1)}_{R^+} \qquad (3.34)$$

或

$$-(d\gamma/d\ln C_{R^-})_{T,C_{R^+}}=RT\Gamma^{(1)}_{R^-} \qquad (3.35)$$

应该指出，对于正离子表面活性剂和负离子表面活性剂的等摩尔混合物溶液，由于两种电性相反的表面活性离子之间存在着强烈的相互作用，与同电性的表面活性离子（如表面活性剂同系物的表面活性离子）之间的作用不同，表面吸附是互相促进的；即此种等摩尔混合物的表面活性远高于单个表面活性剂者。此外，由于在表面吸附层中两种表面活性离子的电性自行中和，表面上的扩散双电层（如单个表面活性剂溶液表面所具有的那样）不复存在，故在一定范围内，无机盐的加入对溶液的表面张力（亦即吸附）没有影响；所以在加盐或未加盐时，所应用的 Gibbs 公式皆为1RT形式，即式(3.33)。同时，在混合表面活性剂浓度不太稀时，$\Gamma^{(1)}_{R^+}=\Gamma^{(1)}_{R^-}$[4,5]。

2. Gibbs公式的实验证实

自从Gibbs在1875提出吸附公式以来，在几十年中只能利用此式计算表面吸附量，虽然得出不少有意义的结果，但未能直接自实验测定表面吸附，总是不能令人十分放心。直到二十世纪三十年代初，才由 McBain 等人[6]采用相当巧妙的切片刀刮表面的方法（"表面刮皮法"），直接测定出表面吸附量。此法是用一极薄的刀片式的装置，以很快速度(约 10 米/秒)刮下面积相当大(≥1平方米)、厚度极小的(约0.1毫米）一层溶液表面。同时，即刻收集在一储器中，然后分析其浓度，并与同溶剂(水)量的原溶液比

较，即可求出吸附量。若 C 为原溶液浓度，ΔC 为此溶液与刮下溶液之浓度差，刮下的溶液重W，刮过的面积为 A，浓度以(克/克)为单位，于是吸附量即为

$$\Gamma_2^{(1)}=(\Delta C/A)[W/(1+C+\Delta C)]$$

McBain 等人的结果与 Gibbs 公式计算出来的结果相当符合(在10%内)。特别是作了NaCl 溶液的实验，在此$d\gamma/dC$为正值，按Gibbs公式计算出的吸附量为负值，实验的结果确实如此。

自五十年代迄今，对表面吸附的直接测定则多用放射性同位素示踪法。"表面刮皮法"较多地对非离子性的极性有机物（如苯酚、正己酸等）作了吸附测定，而"示踪法"则对很多离子表面活性剂（如二正辛基琥珀酸酯磺酸钠[7]、硫酸十二烷基钠[8,9]以及混合表面活性剂[10]等)作过测定。示踪法测定的结果亦与Gibbs公式计算结果符合，例如，对$C_{12}H_{25}SO_4Na$表面吸附的测定，与计算值就很接近(图3.3)。此计算值据前述$2RT$形式的公式［式(3.21)］求得。

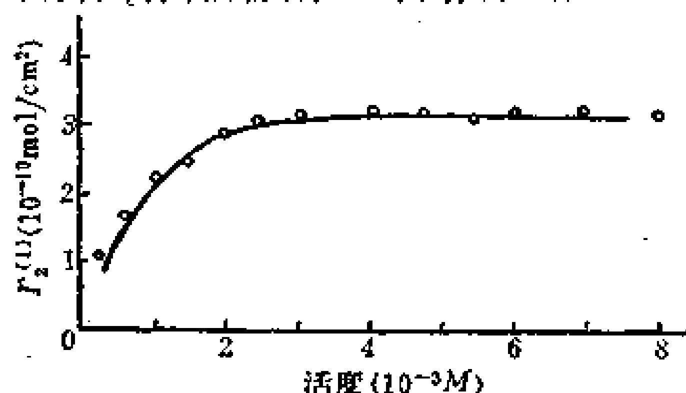


图3.3 示踪法测定$C_{12}H_{25}SO_4Na$的表面吸附[8]
○为实验点；——为Gibbs 公式计算曲线。

以后又对含有0.1M NaCl 的 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液进行了研究。实验测定结果与自式(3.22)求出的表面吸附量相符。

除放射性示踪法外，也用泡沫法[11]直接测定 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的吸附。此外，对于$C_{12}H_{25}SO_4Na$在"油"(癸烷)-水界面上的吸附，也曾用乳状液法[12]作了直接测量。两种方法所得结果皆说明，对于未加无机盐的十二烷基硫酸钠水溶液表面或界面吸附的计算，皆应采用$2RT$形式的 Gibbs公式。

大量直接测定溶液表面吸附的结果，皆说明Gibbs吸附公式是正确的；溶液表面确实有吸附发生，而且吸附量的多少与溶液

的表面张力随浓度的变化有一定的定量关系。因此，我们可以放心地应用Gibbs公式计算吸附量。从而，可以比较方便地进一步研究表面活性剂的吸附所引起的各种界面性质的变化，及其对有关实际过程（如润湿、起泡、乳化等）的影响。

3.2 表面活性剂在溶液表面上的吸附状态

表面活性剂分子（或表面活性离子）是一"两亲分子"，有自水溶液中"逃离"的趋势（参看第一章），故容易富集于溶液表面而发生吸附，而且可能在表面上作定向排列。这是从分子结构的特点出发作出的一种推测，虽然看来合理，但尚嫌缺乏实验证据。利用Gibbs公式，我们可以自表面张力的测定结果，计算出溶液的表面吸附量，从而可对吸附分子在不同浓度的溶液表面上的状态进行分析。

Gibbs公式中有一项($d\gamma/d\ln C = d\gamma/2.303d\lg C$)，即表面张力随浓度对数的变化率，可以从表面活性剂溶液的γ-$\lg C$图中曲线上有关各点求出。图3.4即为一典型的表面张力-浓度对数关系图。图中标明的cmc是溶液表面张力随$\lg C$变化的转折点的浓度，称为临界胶团浓度。此时，许多表面活性剂的单个分子或离子开始缔合成胶团，增加溶液浓度也不能再使单个分子或离子的浓度有显著增加，而是形成更多的胶团。因此，溶液的表面张力在cmc以上不再有显著的下降（关于胶团，在下一章中再作深入讨论）。

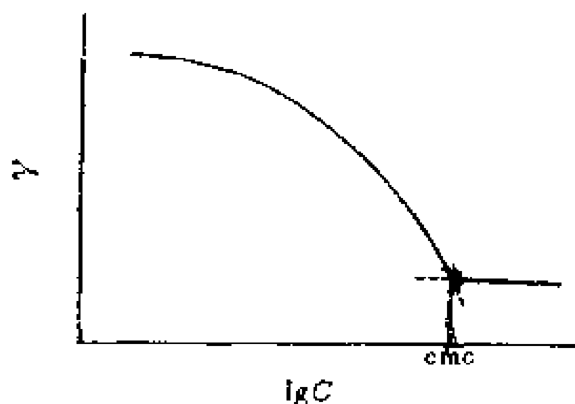


图3.4 表面活性剂水溶液的γ-$\lg C$曲线

对于非离子表面活性剂或1-1型离子表面活性剂（有过量无机盐存在时），则自式(3.19)或式(3.22)可得下列关系

$$\Gamma_2^{(1)} = -(1/2.303RT)(\partial\gamma/\partial\lg C_2)_T \qquad (3.36)$$

此表面吸附量即可自恒温(T)时的γ-$\lg C$曲线的斜率（某一定浓度时的)求出。应该注意各量的单位，γ为达因/厘米或尔格/厘米^{2}时，$R=8.315\times10^7$（尔格·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$)，则$\Gamma_2^{(1)}$的单位为摩尔/厘米^2；γ为毫牛顿·米$^{-1}$或毫焦耳·米$^{-2}$时，$R=8.315$(焦耳·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$)，则$\Gamma_2^{(1)}$为（摩尔/1000米^2)。经常使用的单位是：γ为达因/厘米、尔格/厘米^{2}或毫牛顿·米$^{-1}$(三者数值完全相等)，R为8.315×10^7（尔格·摩尔$^{-1}$·度$^{-1}$)，故所求出的$\Gamma_2^{(1)}$的单位为摩尔/厘米^2。

对于1-1型离子表面活性剂（未加无机盐时)，则式(3.19)中RT前应乘以2。

自表面吸附量值可计算出表面上每个吸附分子所占的平均面积；将此面积与自分子结构计算出来的分子大小相比较，即可了解表面吸附物质在吸附层中的排列情况，紧密程度和定向情形*。界面上每个分子所占的平均面积A（以Å^{2}为单位)，可用下式计算

$$A=10^{16}/N_0\Gamma_2^{(1)} \tag{3.37}$$

式中，N_0为Avogadro常数，$\Gamma_2^{(1)}$的单位为（摩尔·厘米$^{-2}$)。

现在以一常见的表面活性剂——十二烷基硫酸钠作为例子，从不同浓度的溶液表面上的分子面积数值，来讨论吸附分子的表面状态。

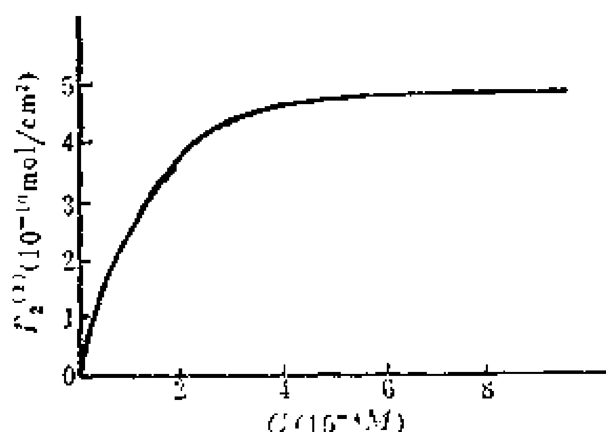


图3.5 $C_{12}H_{25}SO_4Na$的溶液表面吸附等温线(在0.1M NaCl溶液中，25℃)

根据实验结果，十二烷基硫酸钠在0.1M NaCl溶液中的表面吸附量如图3.5所示。自图可以看出，

* 读者可能发生疑问：$\Gamma_2^{(1)}$是“过剩量”，为何即当作表面浓度？但若考虑到“表面浓度”≫“内部浓度”，则“过剩量”=“表面浓度”－“内部浓度”≈“表面浓度”，问题即可澄清。试考虑下列实际情况：一溶液浓度为$1\times10^{-2}M$，$\Gamma_2^{(1)}=5\times10^{-10}$(摩尔/厘米^2)，若无吸附时，表面上每平方厘米有多少摩尔溶质(假设以单分子层计算)？与$\Gamma_2^{(1)}$比较。

浓度稀时吸附量小，但随浓度而急剧增加。浓度大到一定程度以后，吸附量趋于恒定。此极值即称为饱和吸附。一些表面吸附分子面积值列于表3.1中。

表3.1 十二烷基硫酸钠的表面吸附分子面积(25°C)

浓度 (*M*)	5.0×10^{-6}	1.26×10^{-5}	3.2×10^{-5}	5.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}
分子面积 (Å²)	475	175	100	72	58

浓度 (*M*)	2.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}
分子面积 (Å²)	45	39	36.5	36

十二烷基硫酸钠的表面活性离子$C_{12}H_{25}SO_4^-$的分子结构是一棒状（假设碳氢链是伸直的，图3.6），根据结构计算，其长度约为21Å（包括H原子及O原子的范德华半径），其最大宽度约为5Å；故分子"平躺"在表面上所占的面积约为100Å。将此结构分析的结果与上表所列的不同浓度的表面吸附分子面积相对照，可以看出：在表面活性剂浓度较大时（$>3.2\times10^{-5}M$），表面活性离子$C_{12}H_{25}SO_4^-$已不可能在表面上随意"平躺"了；而在浓度接近$8.0\times10^{-4}M$附近时，表面上的吸附分子甚至已成为较为紧密排列的直立状态，没有多少任意活动的余地——成为紧密的定向排列。只有在很稀的浓度时(如$5.0\times10^{-6}M$)，吸附分子很少，分子才有可能采取在表面上平躺的方式（此仅为一种可能性，并非是绝对的，但分子在表面上比较自由地活动则是肯定的）。

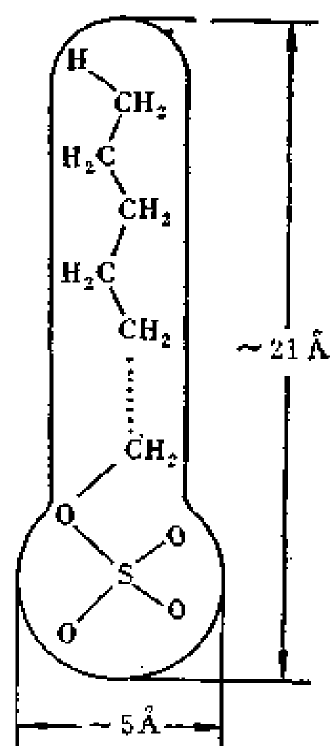


图3.6 $C_{12}H_{25}SO_4^-$的"分子"大小

自以上的分析并考虑到表面活性剂分子的"两亲性质"，我们

可以用图 3.7 表示表面活性剂分子在溶液表面上可能存在的一些状态。

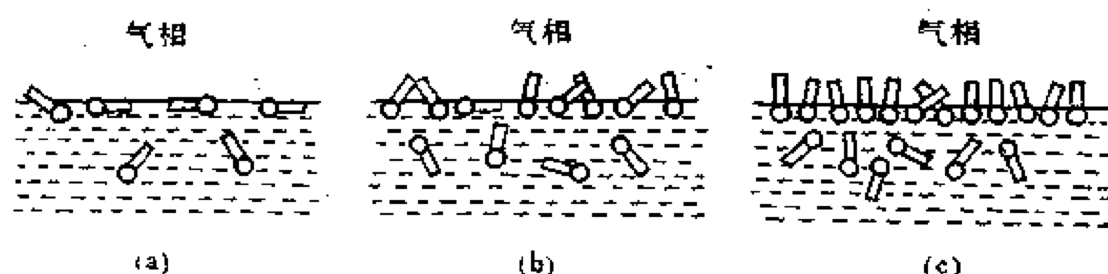


图3.7 吸附分子在表面上的一些状态（示意）

(a)为浓度很稀时的状态；(b)为中等浓度时的情况；(c)为吸附近于饱和时的情况。此时，由于水的极性表面在很大程度上已被两亲分子所覆盖，而且非极性的亲油基朝外，等于形成一层由碳氢链构成的表面层，表面性质大大地改变了。这时，溶液具有最低的表面张力，有较好的润湿性质以及较大的起泡能力等。

此种吸附分子在表面上的状态的模型，对于直链极性有机物（如醇、胺及酸，也是"两亲分子"）亦可适用。对于表面活性剂在非极性"油"-水界面上的吸附态，也与此大同小异。但应注意，由于密度较大的非极性"油"相的存在，在溶液浓度稀时，表面活性剂亲油性的碳氢链比较容易进入"油"中，因而较易吸附，即界面浓度较大；在溶液浓度较大而接近饱和吸附时，则"油"的非极性碳氢链可能容易插入表面活性剂吸附层中的定向的碳氢链间，从而使吸附量变得较小。一些实验结果表明此种情况确实存在[5]。

从上述溶液表面吸附的情形可以看出，一个有较好表面活性的表面活性剂，应该是在其浓度较稀时即能达到吸附饱和状态，亦即在浓度较稀时即有最低的表面张力。这就是说，可以用达到最低表面张力时的浓度大小作为衡量表面活性剂的表面活性的一种量度（实际上即用表面活性剂的临界胶团浓度 cmc 作为此种量度）。例如 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的这种浓度(cmc) 为 $8\times10^{-3}M$，而化合物琥珀酸二(2-乙基己基) 酯磺酸钠（商品名Aerosol OT）cmc

为$2.5\times10^{-3}M$。所以，后者的表面活性较好。对于表面活性剂的同系物，如$C_8H_{17}SO_4Na$，$C_{10}H_{21}SO_4Na$，$C_{12}H_{25}SO_4Na$，$C_{14}H_{29}SO_4Na$以及$C_{16}H_{33}SO_4Na$等，其表面活性随碳原子数增加而表现出规律性：在同系物中，亲油基直链上每增加一个碳原子，则表面活性增加约1倍，即达到最低表面张力时的浓度减少一半。若亲油基有支链或其它结构，则此规律不能适用。但无论如何，一般亲油基碳原子数增加时，表面活性总是有所上升的（即使不能增加一倍）。此规律性在非离子表面活性剂溶液中亦存在。

对于非离子表面活性剂中亲水基为聚氧乙烯链的化合物，溶液表面吸附的情况与离子表面活性剂有所不同。在此，须考虑聚氧乙烯链长短的影响。对于亲油基相同而有不同氧乙基数目的非离子表面活性剂，在饱和吸附时表面分子面积是不一样的。图3.8示出十二醇聚氧乙烯醚的γ-lg$C$曲线。从这些曲线可以求出每种表面活性剂在溶液表面上的最大吸附量，再由此计算出表面上分子的平均面积。

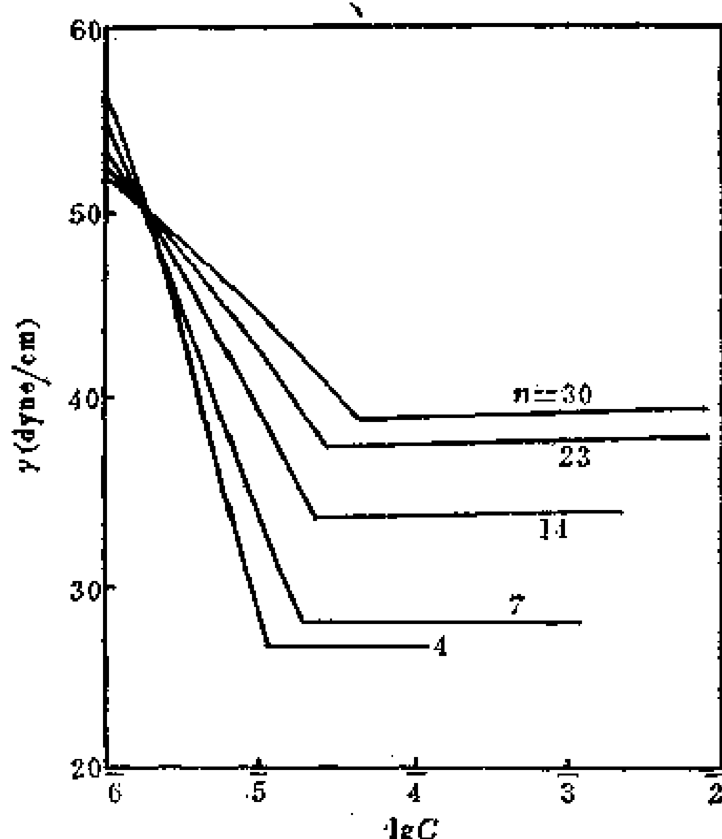


图3.8 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$的$\gamma$-lg$C$关系[13]

表3.2及表3.3分别列出了通式为$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$及$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_nH$的系列化合物最大吸附量和最小分子面积。从这些数据看出，虽然亲油基碳氢链在每个系列中都是一样的，但分子面积随氧乙基数目增加而变大。这与离子表面活性剂同系

表3.2 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$的分子面积(55°C)

n	$\Gamma_2^{(1)}\times10^{10}$(mol/cm²)	A (分子面积, Å²)
4	5.2	32
7	3.86	43
14	2.82	59
23	2.07	80
30	1.79	93

表3.3 $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_nH$的分子面积(25°C)

n	$\Gamma_2^{(1)}\times10^{10}$(mol/cm²)	A (分子面积, Å²)
6	4.4	38
7	3.8	44
9	3.1	53
12	2.3	72
15	2.1	81
21	1.4	120

物的情况不同。例如 $C_nH_{2n+1}SO_4Na$(n=10,12,14,16) 系列中，其最大吸附时的表面分子面积基本是相同的(约50 Å²)[14]。非离子表面活性剂中的聚氧乙烯链，可以有如图3.9所示伸直的(a)和卷曲的(b) 两种构型（据结构分析结果，聚合度较大的聚氧乙烯链有卷曲的构型)。自上述吸附分子面积数据看来，此类表面活性剂在表面上的吸附分子不会是单一的、聚氧乙烯链完全垂直于表面的结构。因为若有此种结构，即使聚氧乙烯链长短不同，吸附分子在表面上基本仍应有相同的平均面积。关于此类表面活性剂在溶液表面的分子状态细节究竟如何，尚须作更进一步的研究。

上述结果在烷基苯酚聚氧乙烯醚的表面吸附中亦同样存在：壬基苯酚聚氧乙烯醚在最大吸附时的分子面积随氧乙烯聚合度而增加（表3.4)。

表3.4 C_9H_{19}-⬡-$O(C_2H_4O)_nH$的分子面积

n	9.5	10.5	15	20	30	100
A(Å^2)	55	60	72	82	101	173

可能有人对这些表面活性剂的纯度有所怀疑，因为这类环氧乙烷加成物产品并非单一化合物，其氧乙烯聚合度（如同一般高分子化合物一样）是平均值。然而，作进一步分析时，可以认为上述推测合理。因为若聚氧乙烯链为完全伸直的或完全卷曲的构型，则如前所述，在最大吸附时仍应有近于相同的分子面积。此外，自特别制备出的，有单一分子量的纯化合物的研究，所得结果也与不纯物相似。表3.5中列出这种结果。自上述数据不难看出，在所研究的四个纯同系物中，最大吸附时的分子面积仍然是随聚氧乙烯链长而增加的。

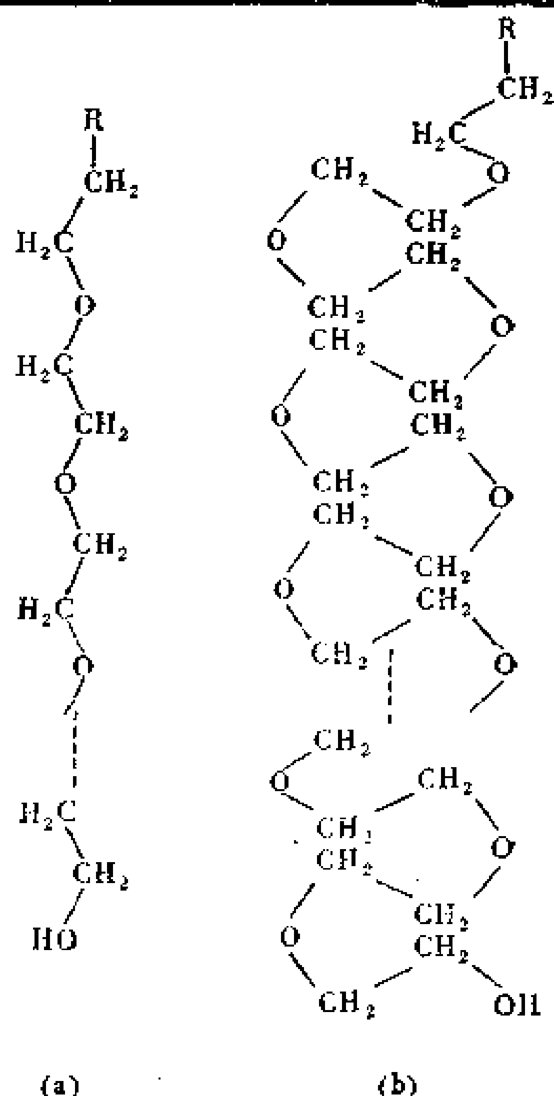


图3.9 聚氧乙烯基的构型（R为碳氢链）

表3.5 纯$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$的分子面积

n	5	7	9	12
A(Å^2)	56.0	64.8	72.9	85.8

根据上述关于各种表面活性剂吸附分子面积的讨论，可以对表面活性剂在溶液表面的吸附作一简要小结：(1)溶液浓度从小变大时，表面活性剂分子在溶液表面上从基本是无一定方向的、平躺的状态，逐步过渡到基本是直立、定向排列的状态；(2)表面活性剂的亲水基团相同或相似时，亲油基团的直链碳氢基的碳原子数越大则越易于在表面吸附；即在相同的溶液浓度时，碳氢链中碳原子数多者表面吸附量大；(3)亲油部分为直链碳氢基的离子表面活性剂同系物，在最大吸附时，分子面积基本很接近。这表示分子在表面有比较紧密的直立定向排列，即表面吸附层一般是单分子层的；(4)亲油部分相同而聚氧乙烯链长不同的非离子表面活性剂，其聚氧乙烯链越长则表面吸附量越小，同时在最大吸附时的表面分子面积越大。这表示聚氧乙烯链不是完全伸直的或完全卷曲的定向排列，而可能有杂乱的、各种不同定向分布的卷曲构型。

3.3 表面张力的最低值现象

在过去相当长一段时期中，发现有些表面活性剂，例如典型的十二烷基硫酸钠，其水溶液的表面张力-浓度曲线有最低点(图3.10，虚线)。如果按照 Gibbs 吸附公式推算，则在最低点处表面吸附为零，而在最低点右边的曲线上升部分表面吸附应为负值。但自实验现象看，在此浓度区域内，溶液表面仍然有相当强的吸附膜。放射性同位素示踪法亦证明有高吸附量，而且表面张力很低。这些情况与无吸附或负吸附的推算不相符。于是就提出问题：Gibbs 公式是否有误？四十年代以后，对此问题逐渐有了比较明确的回答：并非Gibbs 公式有误，而是由于有杂质存在。经过多次纯化

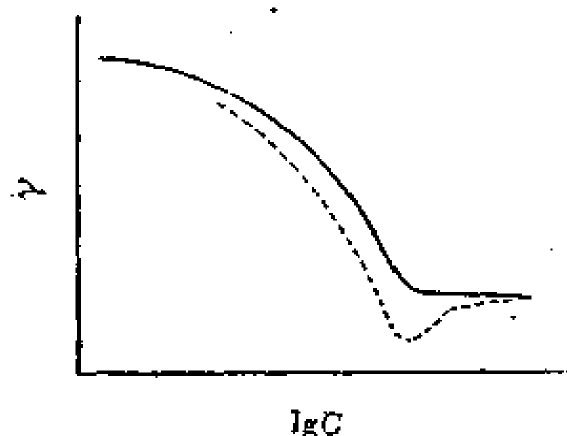


图3.10 表面张力最低值

(重结晶、用乙醚或石油醚等溶剂抽提、泡沫分离提纯以及吸附提纯等)后的表面活性剂，其溶液表面张力出现最低值的现象可以消除，得到图3.10中实线表示的γ-lg$C$曲线。若在提纯了的样品中加入少量(0.1%左右)十二醇，则表面张力最低值又重新出现。图3.11示出不同纯度的十二烷基硫酸钠溶液的表面张力。原始样品溶液的表面张力明显有最低值，约达到23达因/厘米(曲线2)。经过泡沫分离提纯以后，表面张力的最低值现象消除，与经乙醚抽提后的表面张力相同，其最低值约为38达因/厘米(曲线1)。泡沫分离法分出来的泡沫，如测其表面张力，则得图3.11中的曲线3，最低甚至达到21达因/厘米左右，说明所含杂质更多。图3.12中所示的琥珀酸二异丁酯磺酸钠水溶液的表面张力亦有类似情况，其中曲线2是自原样品以泡沫分离法及活性炭吸附法提纯的。

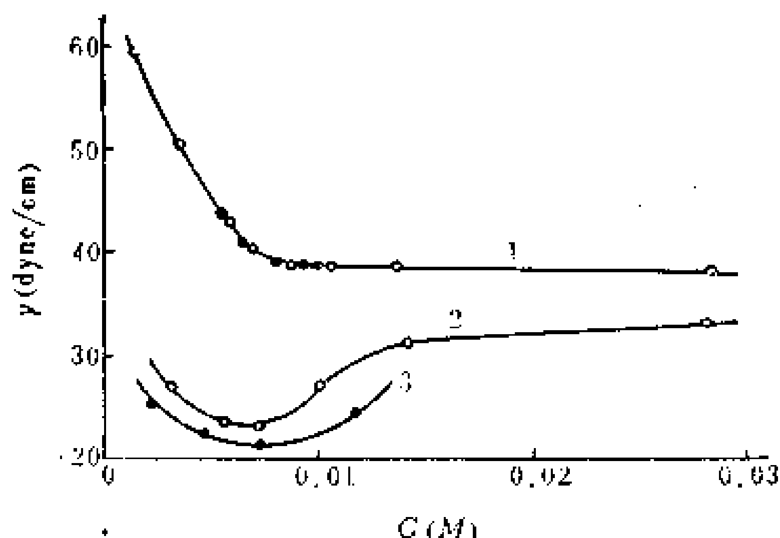


图3.11 十二烷基硫酸钠溶液的表面张力[15]
1.经过乙醚提取(●)或泡沫分离(○)的溶液；
2.原始溶液；3.分离出的泡沫。

由此可见，是十二醇这样一类极性有机物“杂质”的存在，使表面张力-浓度(对数)曲线出现最低值。市售表面活性剂一般不是纯物(如上述的十二烷基硫酸钠及琥珀酸二异丁酯磺酸钠中)，容易含有合成过程中未完全反应的十二醇和琥珀酸二异丁酯等)，故经常出现表面张力的最低值。

以后的研究工作进一步证明，除极性有机物一类杂质外，凡是能使表面张力降低到表面活性剂水溶液所能达到的表面张力以下的物质，都有可能出现表面张力最低值现象。例如，在负离子

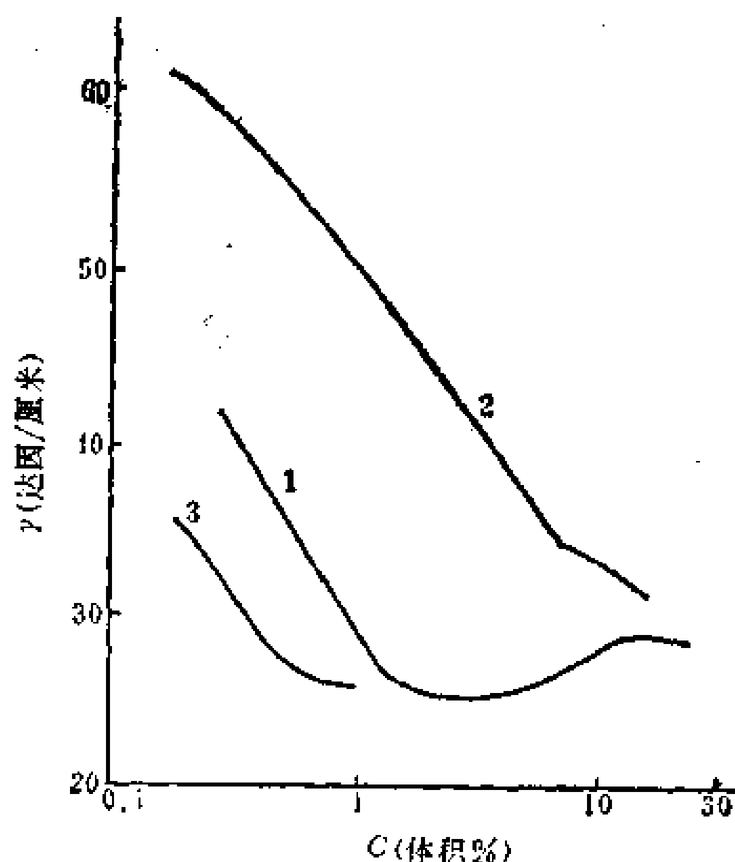


图3.12 琥珀酸二异丁酯磺酸钠水溶液的表面张力[16]
1. 原样品；2. 提纯样品；3. 分离出的泡沫。

表面活性剂中，加入少量正离子表面活性剂，即可大大降低溶液的表面张力，出现显著的表面张力最低值现象（参看图3.13及图3.14)。在正离子表面活性剂中加入少量负离子表面活性剂时，表面活性也大大增加，表面张力下降很多，出现类似情况[6]。

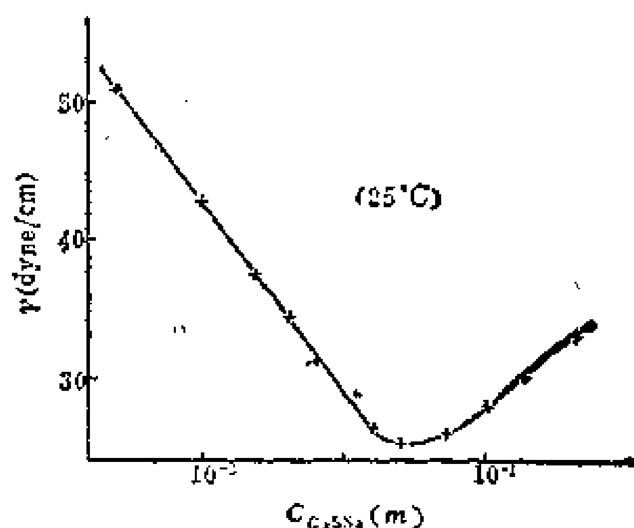


图3.13 $C_8H_{17}SO_4Na$(即C_8SNa)-$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$体系(50:1)溶液的表面张力(25℃)

在负离子表面活性剂中含有少量非离子表面活性剂时，水溶液的表面张

力也会出现最低值（图3.15[18]）。

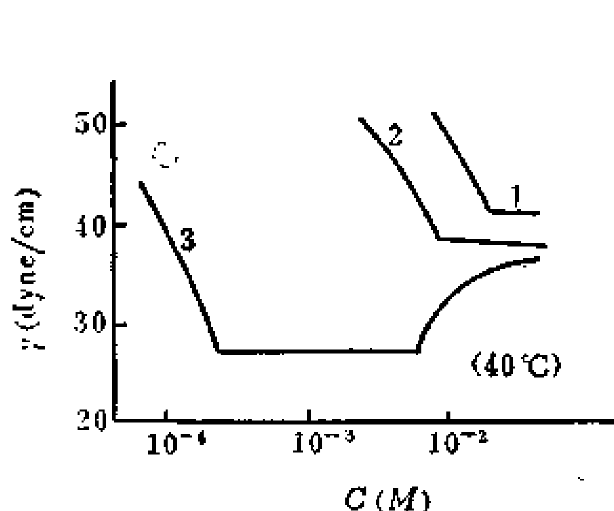


图3.14 $C_{12}H_{25}SO_4Na$(即$C_{12}SNa$)和$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$(即$C_{12}NCl$)及其混合溶液的表面张力[17](40℃)
1. $C_{12}NCl$; 2. $C_{12}SNa$;
3. 1.5%(1)+98.5%(2).

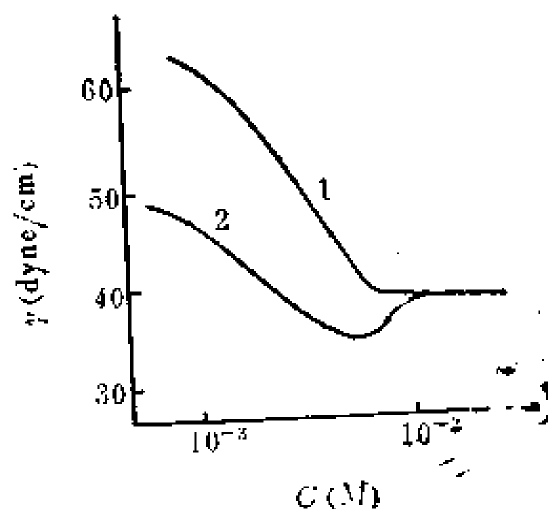


图3.15 体系$C_{12}H_{25}SO_4Na$(1)-$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$(E)的表面张力[18]（曲线2中E的浓度固定为$5\times10^{-6}M$）

综上所述，表面张力最低值的出现有两种情况：(1)“杂质”本身能使水溶液的表面张力降低得比纯表面活性剂溶液的最低表面张力还低。某些表面活性剂的同系物混合物即有此情况。图3.16所示的$C_{10}H_{21}SOCH_3$，即可视为表面活性剂$C_8H_{17}SOCH_3$的“杂质”(参看曲线3)。图3.15的情况亦相似：少量非离子表面活

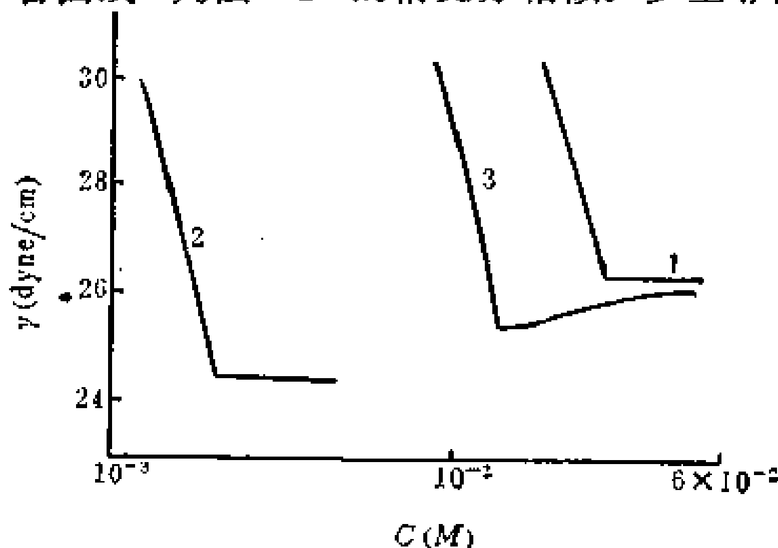


图3.16 $C_8H_{17}SOCH_3$(1)-$C_{10}H_{21}SOCH_3$(2)体系的表面张力[19]
3——92.5%(1)+7.5%(2)

性剂$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$的存在使$C_{12}H_{25}SO_4Na$水溶液的表面张力出现最低值。(2)"杂质"本身所能降低的表面张力并不低于纯表面活性剂所能降低的数值，但"杂质"与表面活性剂相互作用的结果使得表面张力大为降低，形成了表面张力最低值。负（或正）离子表面活性剂中含有少量正（或负）离子表面活性剂"杂质"时的情形就是如此（参看图3.13及图3.14)。此外，长链脂肪醇作为表面活性剂中的杂质时也是这样。例如，$C_8H_{17}OH$饱和水溶液的表面张力及$C_8H_{17}SO_4Na$水溶液的最低表面张力皆在30达因/厘米以上，但$C_8H_{17}SO_4Na-C_8H_{17}OH$体系(9:1)水溶液的表面张力-浓度对数曲线(图3.17)却出现了最低值（约22达因/厘米)。

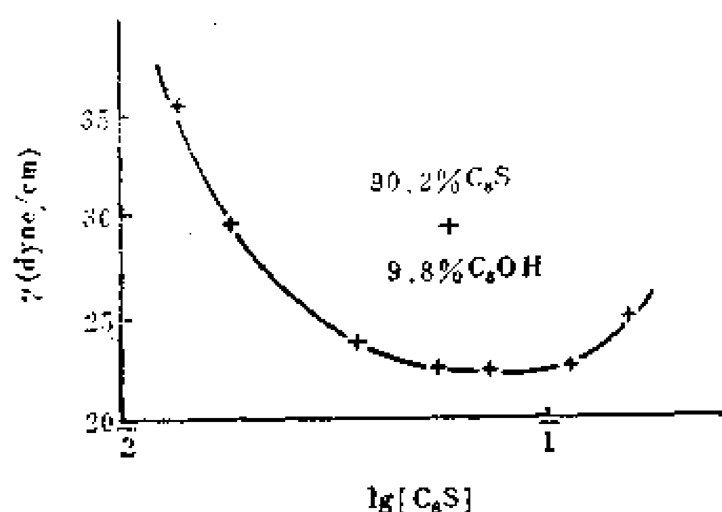


图3.17　$C_8H_{17}SO_4Na$(即C_8S)-$C_8H_{17}OH$(即C_8OH)混合溶液的表面张力(15℃)

从上述情况看来，表面活性剂水溶液之所以出现表面张力的最低值，是由于有表面活性较高的"杂质"存在，或是由于"杂质"与表面活性剂形成了表面活性较高的"复合物"。纯净、单一的表面活性剂溶液不会出现表面张力最低值。因此，表面张力最低值的存在与否，则往往被看作是表面活性剂纯度的一种量度。

3.4　溶液表面上的吸附速度

以上讨论的表面活性剂在溶液表面的吸附，只考虑了最后达到平衡状态时的情况，没有考虑到达平衡所需的时间，即未考虑吸附速度这一问题。但在生产实际和科学实验中，仅了解平衡情况而不清楚平衡到达的速度的规律，是不能很好地解决具体问题

的。因此，我们应该对吸附速度有所了解。例如在泡沫和乳状液生成的过程中，新的表面和界面不断形成，同时发生溶质在表面和界面上的吸附。如果吸附速度很慢，在要求的时间内不能形成一定表面浓度的吸附层，则一般不容易得到稳定的泡沫和乳状液。又如一溶液对固体表面的润湿，溶液的表面张力越低，则越容易润湿固体。在润湿过程中，液体在固体表面上铺开，液体表面不断增大。如果吸附速度很慢，则在润湿、铺展的时间内不能达到应有的（即平衡的）吸附量，相应地也不能达到应该降低的表面张力，从而对固体表面的润湿、铺展作用也较差。所以衡量表面活性剂溶液对固体的润湿能力，不能仅从平衡的表面张力出发，而且还要考虑达到平衡表面张力要求的时间。这种情况在胶片生产中涂布卤化银乳剂时表现得很突出；当乳剂自挤压咀流出后，生成新表面；当乳剂流至移动很快的片基上时，表面又继续扩大；两种情况皆涉及表面活性剂自溶液中吸附于表面的速度问题。总而言之，对于有界面变化（生成新的界面）的过程，就应该了解溶液界面吸附速度这一因素的影响，也就需要了解溶液的表面张力随时间变化的关系。

虽然在很早以前（差不多一世纪以前），即已观察到肥皂水溶液的表面张力会随时间变化，但由于此种随时间变化的表面张力的测定在理论上和实验上皆存在一定困难，故至今尚无比较完整的数据提供出来，以便进行系统的总结。

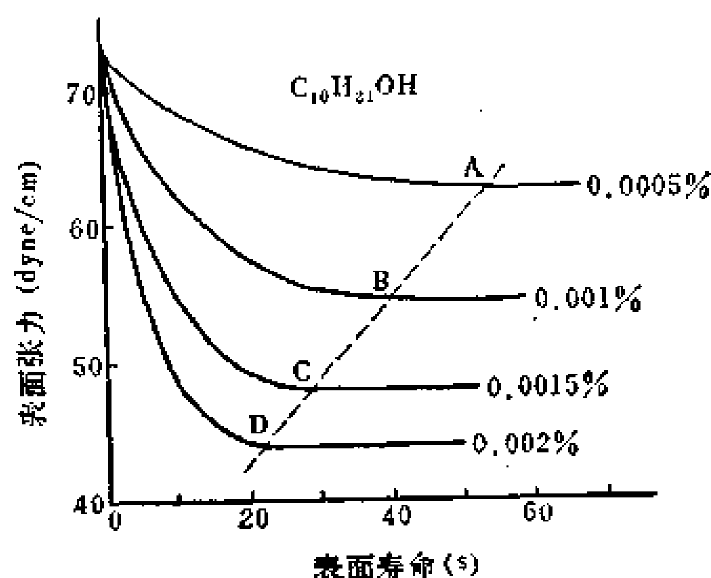


图3.18 癸醇水溶液的表面张力-时间关系

最早的关于溶液表面张力随时间变化的工作，是对一些有机

酸和醇的水溶液进行研究[20]。图3.18示出癸醇($C_{10}H_{21}OH$)水溶液表面张力随时间变化的关系。图中的虚线与各不同浓度溶液的表面张力-时间曲线相交之点为A、B、C、D。在与此点相应的时间以后，表面张力近于不变。癸酸($C_9H_{19}COOH$)水溶液的γ-t关系也与此相似。对于较小的醇类，其水溶液表面张力的时间效应很小。八个碳原子以下的醇类，水溶液的表面张力基本上在一秒以内即达到平衡值。

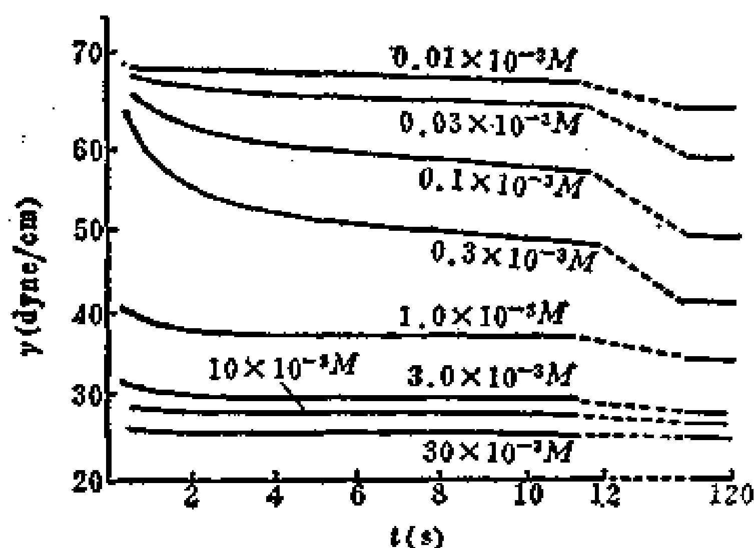


图3.19(a) 琥珀酸二异辛酯磺酸钠水溶液的γ-t关系(37℃)[21]

分子较大的表面活性剂，水溶液表面张力的时间效应更为突出。图3.19(a)、(b)及3.20示出了几种表面活性剂水溶液的表面张力与时间的关系。从图中可以看出，和上面所述的癸醇水溶液相似：溶液浓度越大，则表面张力随时间增加而下降的幅度也越大，而且到达平衡的时间越短。一般说来，碳氢链越长则时间效应越大，越短则时间效应越小。例如，n-$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$水溶液的平衡表面张力几乎立刻就达到。

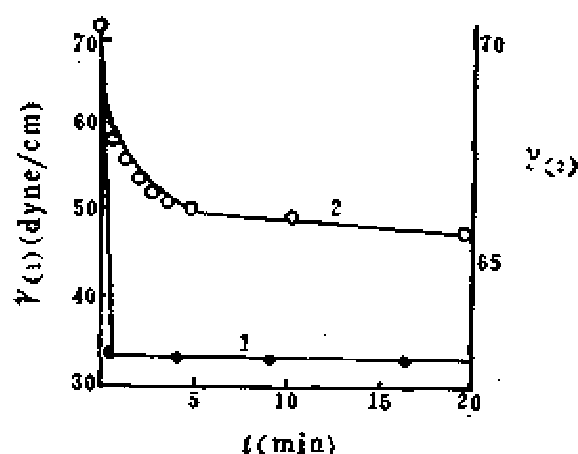


图3.19(b) $C_{12}H_{25}SO_4Na$水溶液的γ-t关系[22]
1. $5\times10^{-4}M+0.3M$ NaCl；
2. $5.2\times10^{-4}M$。

应该指出，溶液中有无机盐存在时，可以大大减小表面张力的时间效应。图3.19(b)所示的曲线1，即表明在$5\times10^{-4}M$的

$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水溶液中有NaCl(0.3M)存在时，溶液的表面张力几乎立即达到平衡值。但这种情况主要是对离子表面活性剂而言。对于非离子表面活性剂，无机盐（量不是很大时）的存在对溶液表面张力的时间效应影响不大。

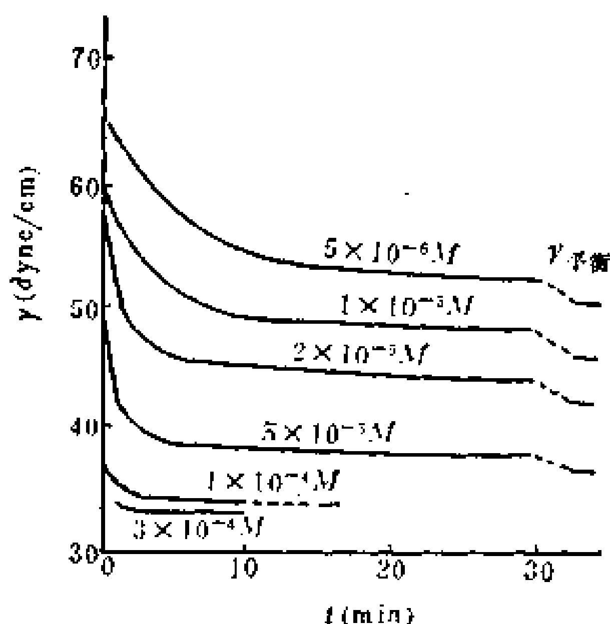


图3.20 n-$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7H$ 水溶液的 γ-t 关系

一般认为吸附速度主要决定于溶质分子自溶液内部到表面的扩散。在不搅拌及无"能垒"存在时，分子到达表面的速度为[23]

$$dn/dt=(D/\pi)^{1/2}Ct^{-1/2}(N_0/1000) \qquad (3.38)$$

式中，C 为远离表面的溶液内部浓度(M)，n为在时间 t 后每平方厘米表面上吸附的分子数，D 为体相中的扩散系数，π 为圆周率，N_0为Avogadro常数。式(3.38)可积分为

$$n=2(D/\pi)^{1/2}Ct^{1/2}(N_0/1000) \qquad (3.39)$$

此式易于以实验检验。但应注意，n 与 t 之间的这一简单关系并未考虑脱附，仅能应用于吸附的起始阶段。Ward 和 Tordai 考虑了吸附分子脱附因子，对此理论进行了改造，并得出一个完全的公式[23]

$$n=2\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2}\left\{Ct^{1/2}-\int_0^{t^{1/2}}\Phi(Z)d(t-Z)^{1/2}\right\}\left(\frac{N_0}{1000}\right) \qquad (3.40)$$

式中，$\Phi(t)$为紧靠在吸附膜下面的溶液中溶质随时间改变的浓度，Z 是自 0 至 t 的变数。这个公式表示：在任何时间，n 值总比式(3.39)所表示者低；还表示在长时间到达平衡以后，n有一

极限值，公式右边的表示吸附的第一项与表示脱附的第二项将最后变得相等。

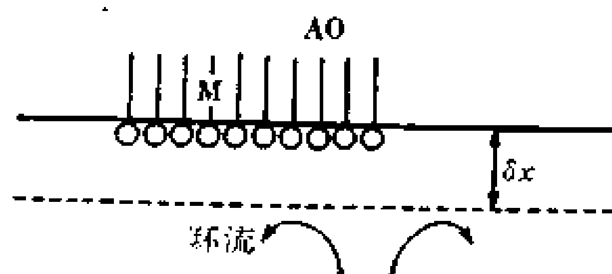


图3.21　表面层下环流维持未搅动层（距离表面δx）中表面活性物质的供应。M—单分子层，AO—气相或油相。

上述公式有一前提，即溶液不受搅拌。当溶液有热对流或机械搅拌而发生环流时，表面下有一不被搅动的液层（图3.21中δx），于是向表面的扩散可用稳定态(Steady State)方程表示[24]

$$\frac{dn}{dt}=\frac{D}{\delta x}\ \frac{CN_0}{1000} \tag{3.41}$$

若以 B_1 代替($DN_0/1000\delta x$)，则得

$$dn/dt=B_1C \tag{3.42}$$

此式与应用于完全不搅动情况的式(3.39)不同，没有时间 t 这一项。此式还可以加入表面分子覆盖度 θ（已吸附的分子在表面上所占面积的分数）这一校正项，假设扩散分子碰撞于空白表面才能发生吸附，于是

$$(dn/dt)=B_1C(1-\theta) \tag{3.43}$$

对于稳定态的脱附，脱附速度为[25]

$$-\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{脱附}}=B_2n\exp\frac{Z_1e\psi_0-W}{kT} \tag{3.44}$$

式中，B_2 与 B_1 相似，为一与扩散过程有关的常数，W为碳氢链的脱附能，Z_1 为表面活性离子的价数，ψ_0为表面电势。因此，净吸附速度即为

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)=B_1C(1-\theta)-B_2n\exp\frac{Z_1e\psi_0-W}{kT} \tag{3.45}$$

一些实验结果与上述公式能较好地相符[25]。这似乎说明溶液表面张力之所以存在时间效应，是由于溶液中溶质分子自内部扩

散到表面需要一定时间，同时还要考虑自表面脱附对吸附速度的影响。对于离子表面活性剂，则除了分子的脱附能外，尚须考虑电能的作用。此外，分子自溶液内部吸附至表面，有一个定向排列的过程，这也可能是引起表面张力时间效应的一个因素。

测定表面张力时间效应的方法

测定表面张力时间效应的方法比较复杂，也比较困难。测定平衡表面张力（也称为静表面张力）的方法，在操作上加以改变后亦可用于测定未达平衡的表面张力（称为动表面张力）；但适合的时间范围有所不同。一般只要吸附平衡在 30 秒以上时间到达者，即可采用通常的测定表面张力的方法。

对缓慢的表面张力时间效应（如若干分钟以至于若干小时以上），停滴法和悬滴法都是可以对少量样品进行测量的方便的实验方法。在不同的时间间隔测定一液滴的形状和大小，即测定液滴的形状、大小随时间的变化，由此计算出液体表面张力随时间的变化，从而了解溶质的吸附速度。Wilhelmy 吊片法也适于对长的表面张力时间效应进行研究。原则上是将溶液表面刮去一层"皮"后（即生成新表面），立即使吊片接触液面并开始测量。随时间增加，记录下各个时间吊片所受的力，最后计算出相应的表面张力，得出 γ-t 关系。滴体积（滴重）法则适于测定中等时间效应的表面张力，尤其对液-液界面张力的测定，较吊片法更为适合[26]。原则上是控制每一滴液体滴落的时间，即可观测出新表面生成后不同时间的表(界)面张力。实验装置与操作尚称方便；最短时间可测至 0.2 秒，但若时间太长则不易控制。

以上几种方法对一秒以下的时间效应是无能为力的，最大气泡压力法则可能测到接近 1/100 秒的时间效应[27]。此法的主要困难是要求在极短时间内测出所出气泡数目。一般人眼所能分辨的出泡速度在5个泡/秒以下。因此，要测出每秒数十至一百个泡的速度必须借助频闪观测仪，相应在装置及操作上比较复杂，也不易控制。此外，在计算新生表面的形成时间方面，也就是在如何

确定极短时间的表面寿命方面，也存在很大困难。因此，现时多用振荡射流法[28,29]测定很短的表面张力时间效应，甚至可以测定表面寿命短至1/1000秒左右的液体表面张力。其原理及方法简述如下。

当液体在一定压力下自毛细管流出时，形成一射流。显然，离喷口最近的射流表面的表面寿命最短，而离喷口越远则表面寿命越长，因而射流各个部位的表面张力不一样。很早就发现，如毛细管喷口为椭圆形，则射流的形状有周期性改变，形成一连串的"振动"波形（图3.22）。波形之产生是由于液体表面张力力图使液体的椭圆柱变为圆柱的作用与液射惯性力相互影响的结果。液体表面张力越大，则形成射流的波长越短。如果液体有表面张力的时间效应，则靠近喷口的射流波长将比远离喷口的小。

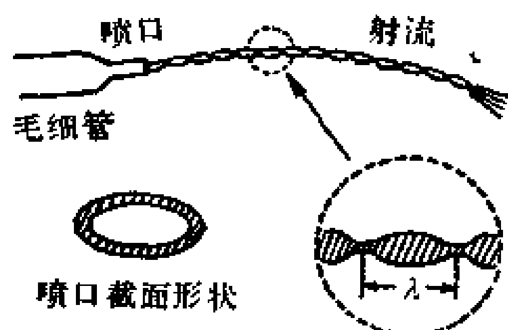


图3.22 射流

根据流体力学理论的分析，可得到计算射流动表面张力的公式[30]：

$$\gamma=\frac{4\pi^2\rho U^2r^3\left(1+\frac{37}{24}\cdot\frac{b^2}{r^2}\right)}{\lambda^2\left[6+10\left(\frac{\pi r}{\lambda}\right)^2+2.5\left(\frac{\pi r}{\lambda}\right)^4\right]}\psi \qquad (3.46)$$

式中：

ρ—射流液体的密度(克/厘米^3)；U—射流的线速度(厘米/秒)；λ—射流的波长（厘米)；r—射流的"平均半径"（厘米)。

$$r=\frac{1}{2}(r_{max}+r_{min})\left[1+\frac{1}{6}\left(\frac{b}{r}\right)^2\right]$$

$$\frac{b}{r}=(r_{max}-r_{min})/(r_{max}+r_{min})$$

这里，r_{max}为射流最大半径；r_{min}为射流最小半径（一般可分别以喷口的椭圆长径及短径的一半近似地代表r_{max}及r_{min}）。

$$\psi = 1 + 2(\eta\lambda/\pi r^2\rho U)^{3/2} + 3(\eta\lambda/\pi r^2\rho U)^2 + \cdots$$

其中，η为液体的粘度（泊）。式中，分母的第三项在一般情况下数值很小，可略去。U可自射流流量W（克/秒）的测量值、液体的密度及射流的平均截面积(πr^2)计算出来：

$$U = W/\pi r^2\rho \tag{3.47}$$

于是，式(3.46)可写为

$$\gamma = \frac{2W^2(1+1.542b^2/r^2)/r\rho}{3\lambda^2+5\pi^2r^2}\cdot$$

$$\left[1+2\left(\frac{\eta\lambda}{W}\right)^{3/2}+3\left(\frac{\eta\lambda}{W}\right)^2+\cdots\right] \tag{3.48}$$

若液体的$\eta<0.02$泊，则$\psi\approx1$，于是

$$\gamma = \frac{2W^2(1+1.542b^2/r^2)/r\rho}{3\lambda^2+5\pi^2r^2} \tag{3.49}$$

由式(3.48)及(3.49)，将实验中测得的W、λ、r、ρ以及η等数值代入，即可计算出液体的动表面张力。

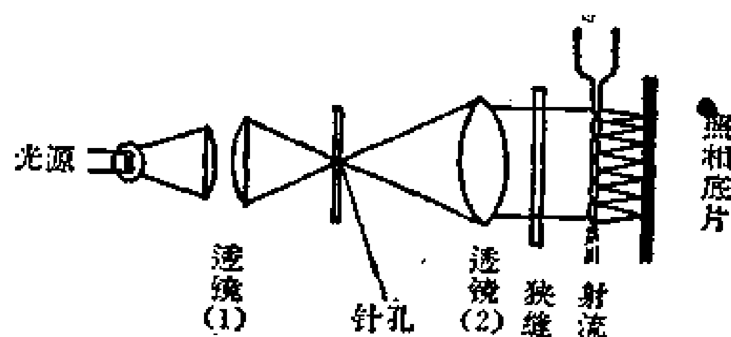


图3.23　射流波长测定的光学装置示意

λ值虽可直接目测，但极不方便且不准确。现时常用光学摄影方法，结果较好。装置示意如图3.23。光线通过透镜(1)聚焦于针孔P，针孔即成为一新光源。针孔的位置即透镜(2)的焦点，于是通过透镜(2)的光线是平行光。狭缝的宽度稍大于射流直径，形状与射流相应（图3.24）。平行光

通过狭缝照射射流，于底片上成象，同时由于射流椭圆体“透镜”的聚焦作用，在底片上形成聚焦线（图3.25)。测量聚焦线间的距离即得射流的波长。

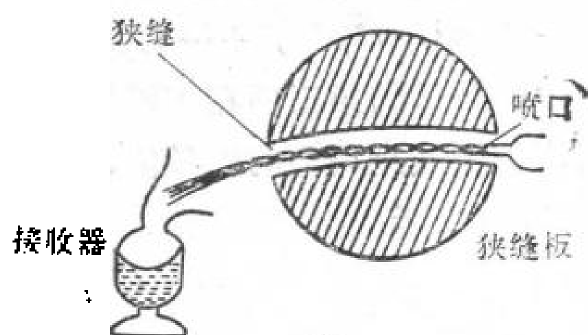


图3.24 射流

实验中用此法测定水及四氯化碳等纯液体的表面张力时发现：在射流的第四波以后，波长基本不变，根据公式计算出的表面张力也与一般方法测出的标准值相符。但在第四波以前，波长变小，计算出的表面张力值变大，靠近喷口时甚至高达100达因/厘米(图3.26)。这显然是不合理的，因为在实验测量的时间范围内，纯液体（特别是分子结构比较对称的纯液体）不会有表面张力的时间效应。

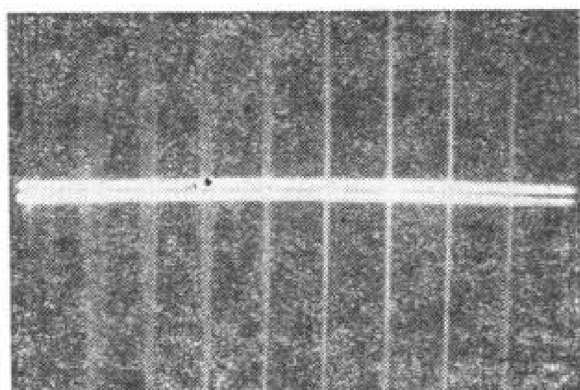

图3.25 射流摄影（左边为喷口）

图3.26示出用大小不同的喷口测出的表面张力的时间效应。用大喷口时，在12毫秒以后，表面张力趋于恒值——73.8达因/厘米；用小喷口，则在3毫秒以后即达恒值。在靠近喷口处，二者的动表面张力皆大于恒值，但超过恒值的位置不同。由此可见，超过平衡表面张力值的部分与表面寿命无关，而与喷口的大小有

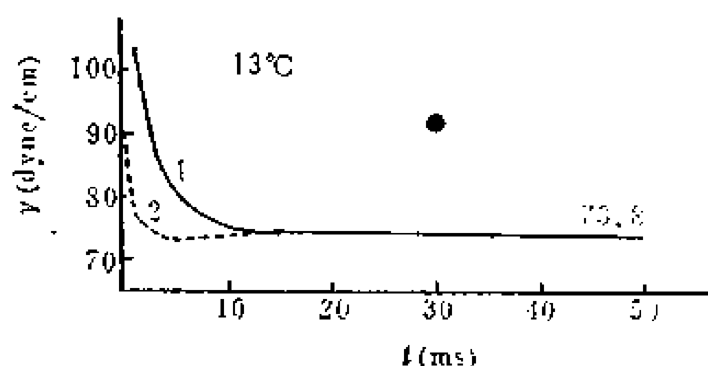


图3.26 水的表面张力-时间效应(13℃)
1.大喷口，$r=0.0566$厘米；
2.小喷口，$r=0.0218$厘米。

关；而且在恒值以后，表面张力值不变，与静（平衡）表面张力值相符。所以，用公式计算此范围的动表面张力是可行的。对于射流波长计算与纯液静表面张力不符者，一般即以纯液静表面张力为准，加以校正系数。例如用上述大喷口时，时间为 2 毫秒的 γ 计算值为89.4，则校正系数为 73.8/89.4＝0.825；4 毫秒时的 γ 计算值为 82.0，校正系数则为 73.8/82.0＝0.90，等等。对于水溶液，即以纯水为标准，按上法求出校正系数，再对水溶液的计算值加以校正，求出动表面张力。

图3.27及图3.28示出一些表面活性剂水溶液的动表面张力。

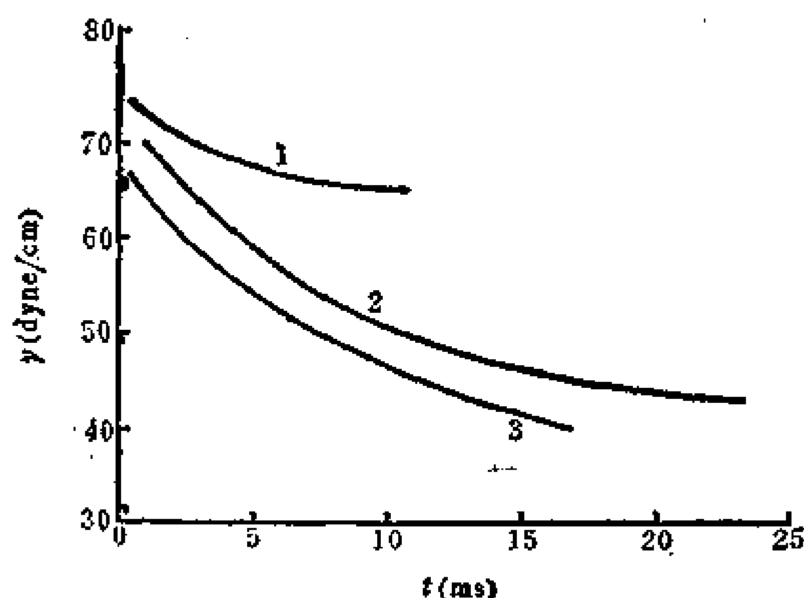


图3.27 $C_8H_{17}-\langle\bigcirc\rangle-O(C_2H_4O)_{10}H$（"1283"）水溶液的动表面张力（25℃）

1. 0.04%； 2. 0.1%； 3. 0.12%.

自图3.27中可以看出，不同浓度的表面活性剂溶液表面张力的时间效应不同：浓度越大，则开始时表面张力随时间下降越快。这表示表面活性剂的浓度越大，则吸附平衡越容易建立，与前面叙述过的较长的表面张力时间效应相似。在表面活性剂溶液中加入无机盐时也有类似情况，即盐浓度增加时，更易达到平衡。图3.20及图3.29即表明此种情况。

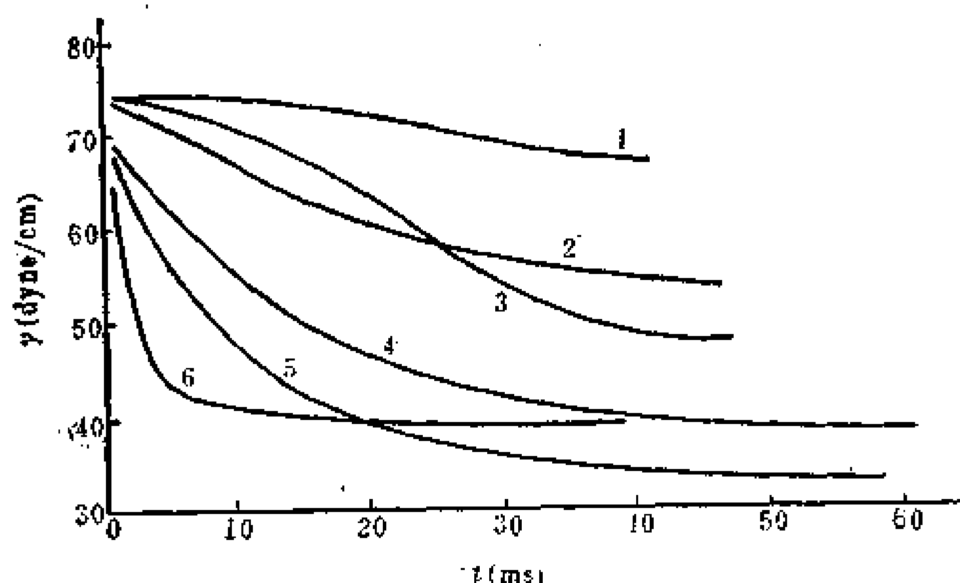


图3.28 几种表面活性剂水溶液的表面张力-时间效应(25℃)

1. 0.04% $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5Br^-$; 2. 0.04%"1283"; 3. 0.04%"1292"; 4. 0.1%"1283"; 5. 0.1%"1292"; 6. 0.53% $C_{12}H_{25}SO_4Na$。

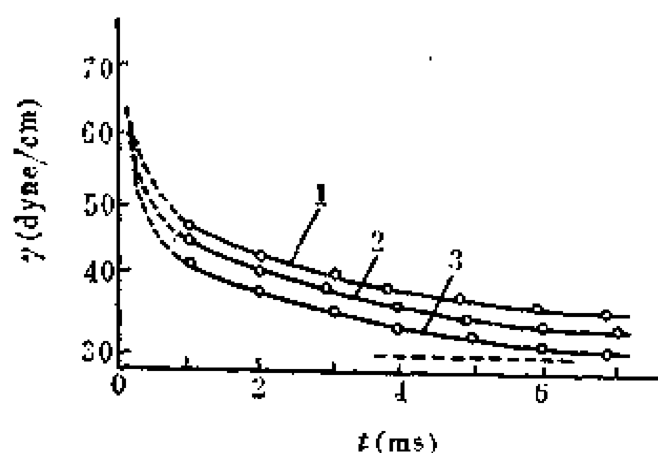


图3.29 $C_{12}H_{25}SO_4Na$水溶液(0.03M)的动表面张力(52℃)

1. 未加NaCl, $MgCl_2$; 2. 加0.03MNaCl; 3. 加0.03M $MgCl_2$。

自图3.28中看出，同浓度(0.04%)的几种表面活性剂中，"新洁尔灭"溶液的表面张力随时间下降得较慢。可以推测，此溶液在固体表面上的铺展性能不会太好。在胶片涂布实验中发现，用"新洁尔灭"作表面活性剂的隔层溶液的涂布效果，比用"1283"及"1292"差。

3.5 界面状态方程

对于一般非离子表面活性剂及极性有机物，在溶液很稀时，溶液的表面张力降低与浓度成正比，即

$$\gamma_0-\gamma=\pi=bC \tag{3.50}$$

γ_0为纯溶剂的表面张力，γ为溶液的表面张力，b为比例常数，C为溶液浓度，π是由于表面上有吸附分子、表面张力降低而产生的"膜压"，即两度空间的吸附分子运动所引起的压力。如果在一干净水面上放一小火柴棍，再用一玻璃棒蘸一滴洗涤剂或肥皂水，并与火柴棍一边的水面接触，则火柴棍立刻向另一边迅速移动，此即表面张力降低而产生表面压——膜压——的结果。根据Gibbs公式，有

$$-d\gamma/dC=\Gamma_2^{(1)}RT/C$$

与式(3.50)联系，得

$$\Gamma_2^{(1)}=\frac{b}{RT}C=aC \tag{3.51}$$

此即稀溶液表面吸附等温式（式中$a=b/RT$，在一定温度时为一常数)。联系式(3.51)与式(3.50)可得

$$\pi=RT\Gamma_2^{(1)}$$

或

$$\pi A=kT \tag{3.52}$$

式中，A为每个吸附分子在表面所占的平均面积，简称分子面积；$k=R/N_0$，$A=1/\Gamma_2^{(1)}N_0$，N_0为Avogadro常数。此式与理想气体定律公式相似；故在稀溶液表面，吸附分子服从两度空间的理想"气体"状态方程，式(3.52)为非离子表面活性物质的理想表面状态方程。

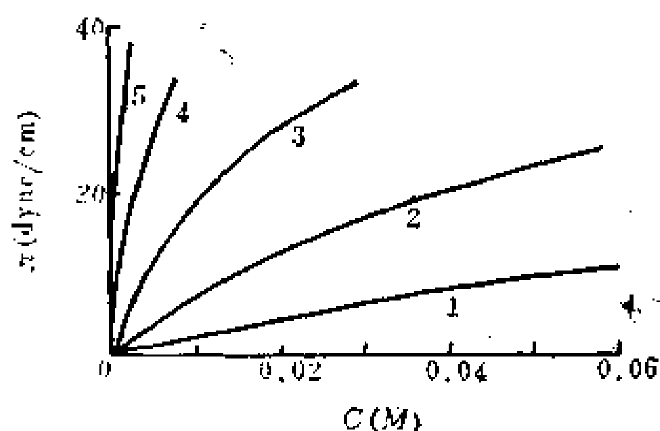


图3.30 脂肪醇水溶液的表面张力(25℃)[32]
1.C_4H_9OH；2.$C_5H_{11}OH$；3.$C_6H_{13}OH$；4.$C_7H_{15}OH$；5.$C_8H_{17}OH$。

图3.30示出一系列脂肪醇水溶液的表面张力；图3.31示出表面状态方程的处理数据。由图可看出，在溶液浓度很稀时，表面张力降低与溶液浓度成正比，同时

也与理想气状态方程符合（即 $\pi A/RT=1$；图 3.31 中的水平直线6）。自图3.31可以看出，对于丁醇、戊醇及辛醇的水溶液，曲线表明：π 值大于5以后，$\pi A/kT$ 值即与 1 偏离，这与三维（高压）气体的 Amagat 方程情况相似。于是，可应用二维的 Amagat 方程：

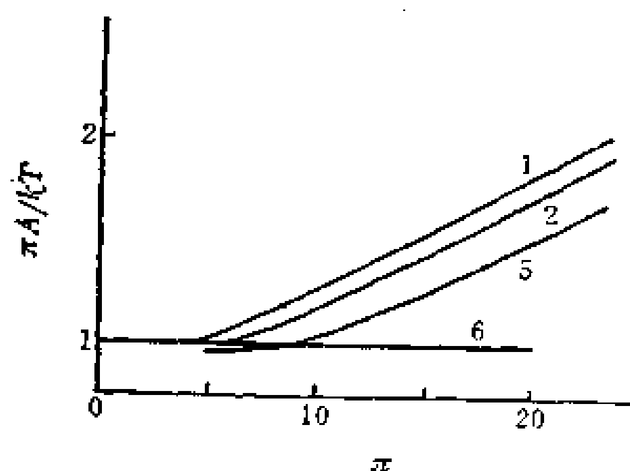


图3.31　脂肪醇水溶液表面状态方程数据[32]
1. C_4H_9OH；　2. $C_5H_{11}OH$；
5. $C_8H_{17}OH$；　6. 理想态。

$$\pi(A-A_0)=qkT \qquad (3.53)$$

式中，A_0 具有极限分子面积的意义，而 q 则作为分子间作用力常数。此式可写为

$$\pi A/kT=(A_0/kT)\pi+q$$

适合于图3.31中 π 值大于 5 以后的直线部分。由直线部分的斜率 A_0/kT，求得几种醇的 A_0 皆在22 Å^{2}左右（例如，对于 $C_5H_{11}OH$，斜率为 0.0538，$A_0=0.0538kT=22.1\times10^{-16}$厘米^2）基本与醇的碳氢链长无关。一般认为，在表面压大时脂肪醇这种极性分子在表面上是采取定向排列的，而自不溶膜的研究得出的脂肪醇或脂肪酸的碳氢链的截面积为20 Å^2 左右，与此基本相符。

浓度较大时的表面状态方程也常取与三度空间气体的 van der Waals 状态方程相似的形式[33]

$$\left(\pi+\frac{400m}{A^{3/2}}\right)(A-A_0)=kT \qquad (3.54)$$

式中，$400m/A^{3/2}$ 是对于 π 的一个校正项（在 A 较小时，碳氢链间的 Van der Waals 引力开始有明显作用），其中 m 为碳氢链中的 CH_2 基数目。在 A 很大时（即溶液浓度很稀时），式 (3.54) 变为二维理想气状态方程：$\pi A=kT$。在油/水界面，则$400m/A^{3/2}$ 项消失，式(3.54)变为

$$\pi(A-A_0)=kT \tag{3.55}$$

表面状态方程亦可以用下式表示

$$\pi=(kT/A_0)\ln\left(\frac{A}{A-A_0}\right) \tag{3.56}$$

此式可自 Langmuir 吸附等温式和 Gibbs 吸附公式得出。Langmuir 关于气体在固体表面上的吸附理论可以应用于溶液表面的吸附：设吸附速度（自溶液内部吸附至表面）与表面的空白分数 $(1-\theta)$成正比（θ 为已被吸附分子占据的分数），也与溶液浓度 C 成正比，即

$$\text{吸附速度}=k_1C(1-\theta) \quad (k_1\text{:比例常数})$$

同时，吸附分子自表面的脱附速度则与吸附分子所占的表面分数 θ 成正比，即

$$\text{脱附速度}=k_2\theta \qquad (k_2\text{: 比例常数})$$

平衡时，

$$k_1C(1-\theta)=k_2\theta$$

或

$$\theta=bC/(1+bC) \tag{3.57}$$

式中，$b=k_1/k_2$。此即 Langmuir 吸附等温式。设n^0为饱和吸附时每单位面积表面上吸附的分子数，n 为吸附平衡时的每单位面积表面上吸附的分子数，则$\theta=n/n^0$，上式可写为

$$n=n^0bC/(1+bC) \tag{3.58}$$

Gibbs 公式可写为

$$d\pi/d\ln C=kTn \tag{3.59}$$

此处，$n=\Gamma_2^{(1)}N_0$。将式(3.58)中的 n 值代入式(3.59)并积分，得

$$\pi=kTn^0\ln(1+bC)$$

将式(3.58)中的 C 值代入此式并化简，得

$$\pi=kTn^0\ln\left(\frac{1/n}{1/n-1/n^0}\right)=(kT/A_0)\ln\left(\frac{A}{A-A_0}\right)$$

即得出式(3.56)。

图3.32示出丁酸在两种界面上吸附的π-A曲线。空心圆点和实心圆点为实验数据；虚线曲线是按照式(3.56)计算出来的理论曲线，这是根据Langmuir吸附理论的有固定吸附位的模型而得出的，故为"不流动膜"。实线曲线则为按式(3.55)计算出来的理论曲线，是针对油/水界面上吸附分子间无内聚力情况的"流动膜"曲线。自图可以看出，两曲线的差别不很大。

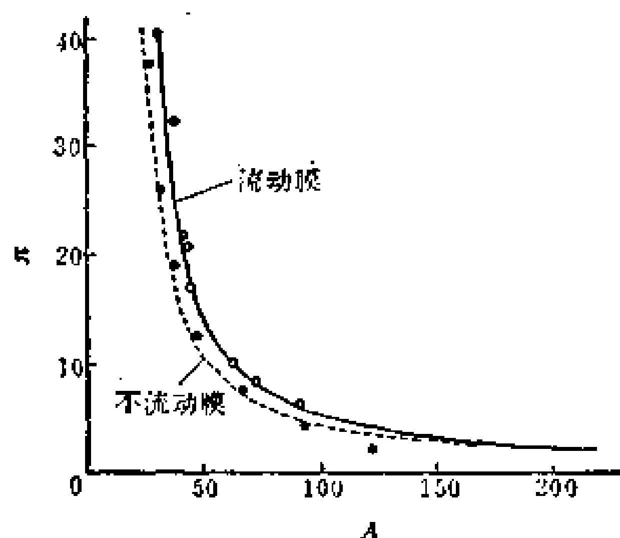


图3.32 丁酸在界面上的吸附膜π-A图[34]
○：油/水界面●：石腊/水界面

自"不流动膜"的式(3.56)可以看出，当溶液很稀时，A比A_0大得多。

有
$$\ln\frac{A}{A-A_0}=\ln\frac{1}{1-A_0/A}\approx A_0/A$$

于是得出
$$\pi A\approx kT$$

当溶液不太浓，A比A_0大得多（例如4倍以上）时，则式(3.56)简化为
$$\pi(A-A_0/2)=kT$$
或
$$\pi A=kT+\frac{1}{2}\pi A_0 \tag{3.60}$$

此式的形式与式(3.55)相似，这也说明式(3.55)与式(3.56)在实际上相差甚少（参看图3.32)。

以上讨论了非离子性表面活性物质在溶液表面上的吸附膜状态。对于离子性表面活性剂，吸附层是电离的，故在对膜压π的贡献中，除碳氢链间的内聚力外，尚有同种电荷的排斥力。因此，状态方程应写为
$$(\pi+400m/A^{3/2}-\pi_e)(A-A_0)=kT \tag{3.61}$$

式中，π_e即为同种电荷斥力对π的贡献，可看作是表面单层分子电离、双电层形成的自由能降低（$-\Delta G_e$）。对于1-1电解质，$-\Delta G_e$为[34]

$$\pi_e = -\Delta G_e = \int_0^{\psi_0} \sigma d\psi$$

$$= \int_0^{\psi_0} \sqrt{\frac{DnkT}{2\pi}} \left(e^{-\frac{e\psi}{kT}} + e^{\frac{e\psi}{kT}} - 2\right)^{1/2} d\psi$$

式中，ψ_0为表面电势，σ为表面电荷密度。σ与ψ有如下关系

$$\frac{2\pi\sigma^2}{DkT} = \Sigma n_i \left[e^{-\frac{Z_i e\psi}{kT}} - 1\right] \tag{3.62}$$

对于1-1电解质，即得

$$\frac{2\pi\sigma^2}{DkT} = n\left[e^{-\frac{e\psi}{kT}} + e^{\frac{e\psi}{kT}} - 2\right]$$

式中，$n = N_0 C/1000$（C为摩尔浓度）为溶液内部电荷密度，D为介电常数，e为电荷常数（$e = 4.802 \times 10^{-10}$esu），$k = R/N_0$，$T$为绝对温度。于是

$$\pi_e = \int_0^{\psi_0} \sqrt{\frac{DnkT}{2\pi}}\ 2\sinh\left(\frac{e\psi}{2kT}\right) d\psi$$

$$= \int_0^{\psi_0} \sqrt{\frac{DnkT}{2\pi}}\ \frac{4kT}{e}\ d\cosh\left(\frac{e\psi}{2kT}\right)$$

$$= \sqrt{\frac{8DnkT}{\pi e^2}}\ kT \left[\cosh\left(\frac{e\psi_0}{2kT}\right) - 1\right]$$

$$= \sqrt{\frac{8D(kT)^3 N_0}{1000\pi e^2}}\ C^{1/2} \left[\cosh \sinh^{-1}\left(\frac{\pi\sigma^2}{2DnkT}\right)^{1/2} - 1\right]$$

因 $2\pi\sigma^2/DkT = n\left(\exp\frac{-e\psi_0}{kT} + \exp\frac{e\psi_0}{kT} - 2\right)$

$$=n\left(\exp\frac{-e\psi_0}{2kT}-\exp\frac{e\psi_0}{2kT}\right)^2$$

$$=4n\sinh^2\frac{e\psi_0}{2kT}$$

故
$$\frac{e\psi_0}{2kT}=\sinh^{-1}\sqrt{\frac{\pi\sigma^2}{2DnkT}}$$

在25℃时，此式可化为

$$\pi_e=6.1C^{1/2}\left[\cosh\sinh^{-1}\left(\frac{135}{AC^{1/2}}\right)-1\right] \qquad (3.63)$$

Davies[33]提出，若离子强度不大（电解质浓度不大），$AC^{1/2}<38$时，则上式可近似写成

$$\pi_e=2kT/A-6.1C^{1/2} \qquad (3.64)$$

将此值代入式(3.61)中即得

$$\left(\pi+\frac{400m}{A^{3/2}}-\frac{2kT}{A}+6.1\sqrt{C}\right)(A-A_0)=kT$$

或

$$\pi(A-A_0)=3kT-\frac{400m}{A^{3/2}}-6.1\sqrt{C}(A-A_0)-\frac{2kT}{A}A_0 \quad (3.65)$$

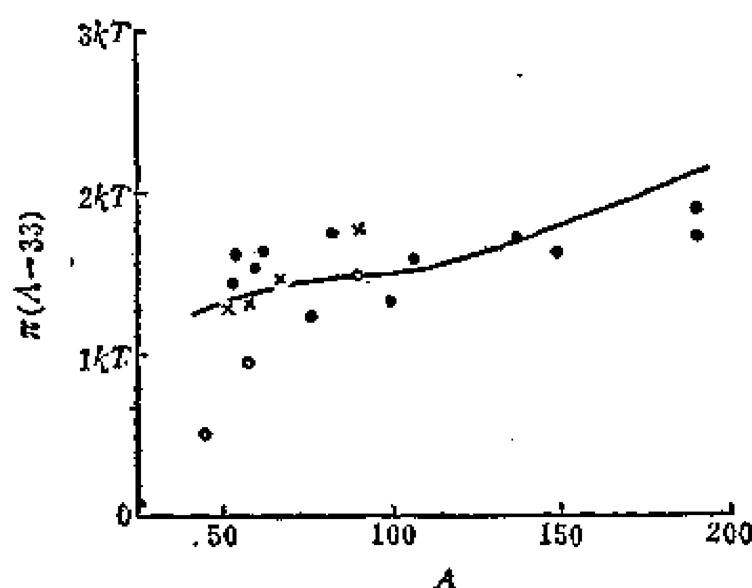


图3.33 $C_{12}H_{25}SO_4Na$在空气/水界面(无盐)的吸附[33]

当表面活性剂的浓度足够小时，式(3.65)化为

$$\pi A\cong 3kT \qquad (3.66)$$

由此可见，溶质（表面活性剂）离子化的影响是很大的，使理想表面方程变为$3kT$（而非$1kT$）形式。

图 3.33 及图 3.34 分别示出 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 在空气/水界面及油/水界面上吸附的实验结果（各不同符号之实验点取自不同文献）以及根据式(3.65)计算理论曲线[33]（对于油/水界面的吸附，则式中的内聚力项 $400m/A^{1/2}$ 略去）。可以看出，

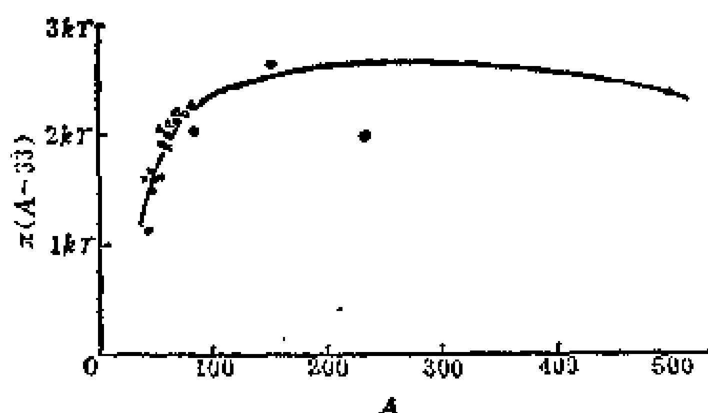


图3.34 $C_{12}H_{25}SO_4Na$在油/水界面上的吸附（无内聚力项）[33]

实验结果与理论曲线基本一致。图 3.35 所示的 α-溴代棕榈酸盐 (0.06NNa$^+$)在空气/水界面的表面压图，实验结果与理论更为相符[33]。

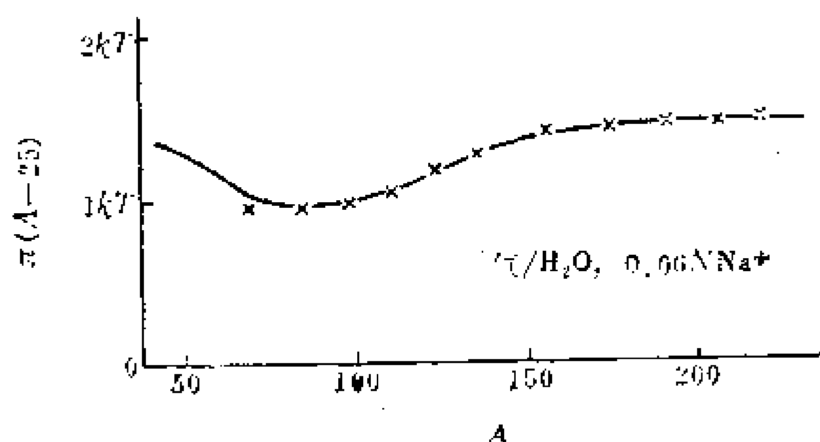


图3.35 α-溴代棕榈酸盐在空气/水界面上的吸附[33]

将式(3.66)与Gibbs吸附公式相联系，可得到有关的吸附等温式。无盐时，Gibbs 公式为

$$-d\gamma=2RT\Gamma_2^{(1)}d\ln C$$

或 $$d\pi=2RT\Gamma_2^{(1)}d\ln C=(2kT/A)d\ln C$$

将此式与式(3.66)联合

$$d\pi=\frac{2}{3}\pi d\ln C$$

即
$$d\ln\pi=\frac{2}{3}d\ln C \tag{3.67}$$

积分得（自 $\pi=3kT/A$）

$$\pi=K'C^{2/3}=3kT/A=3RT\Gamma_2^{(1)}$$

最后得吸附等温式

$$\Gamma_2^{(1)}=KC^{2/3} \tag{3.68}$$

有过量无机盐或恒定离子强度时，则得

$$\Gamma_2^{(1)}=KC^{1/3} \tag{3.69}$$

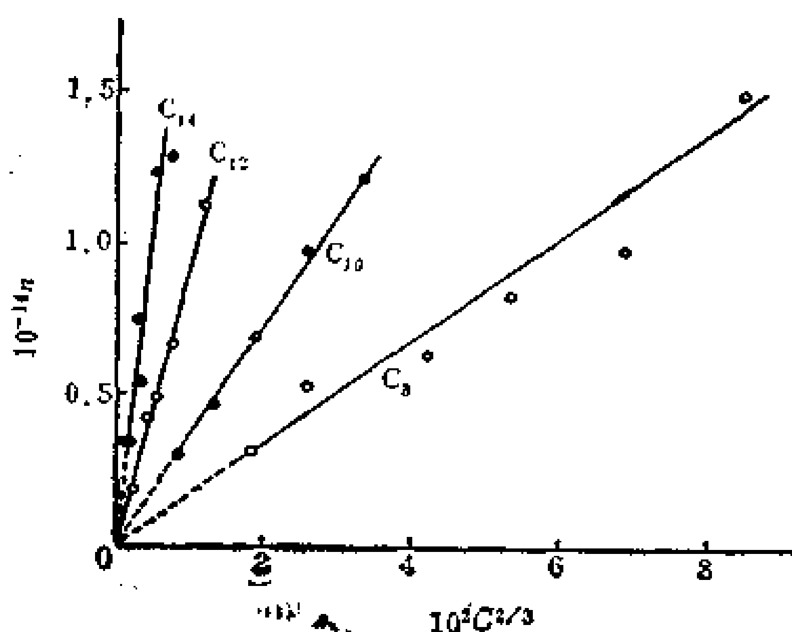


图3.36　长链烷基硫酸离子在油/水界面上的吸附（无盐，且吸附不大时）[33]

此即加盐时的吸附等温式。图3.36及图3.37分别示出一系列烷基硫酸钠的表面活性离子在油/水界面的吸附等温线（无盐及有盐时）。纵坐标 n 为单位表面（厘米²）吸附分子的数目($n=\Gamma_2^{(1)}N_0$)。自图可以看出，当浓度不大、吸附量不太大时，实验结果与式(3.68)及式(3.69)所表示的吸附等温线尚能相符。

对于此种体系，式(3.67)应能适用，即以膜压的对数与浓度的对数作图应得一直线，其斜率应为2/3。图3.38示出$C_{12}H_{25}SO_4Na$

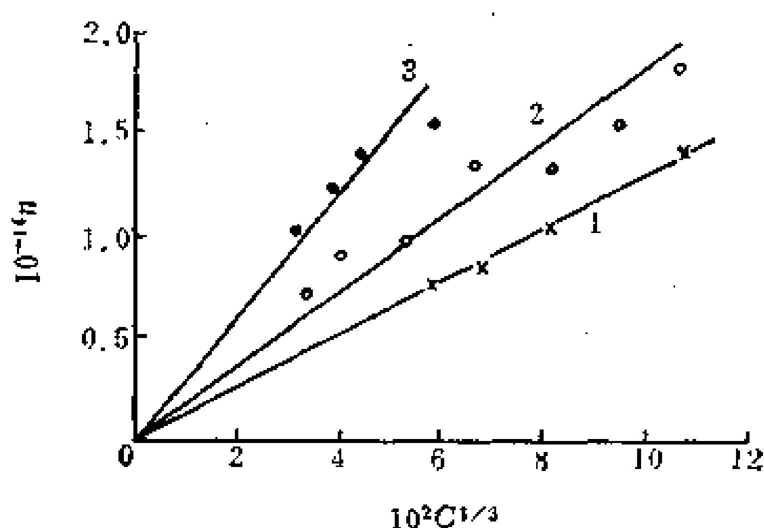


图3.37 有盐时的长链烷基硫酸离子在油/水界面上的吸附（吸附不大时）[33]

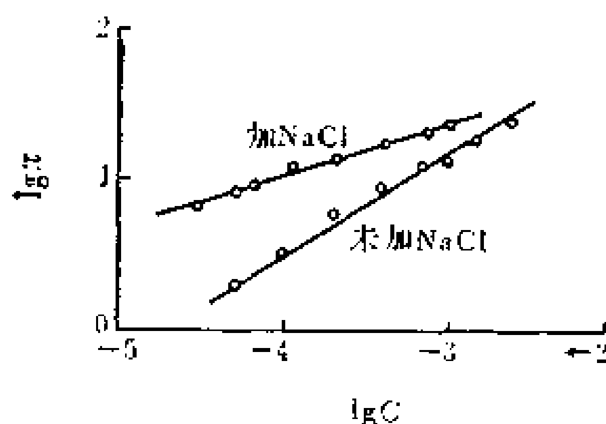


图3.38 $C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液表面吸附的表面压与浓度的对数关系[33]

在油/水界面吸附时$\lg\pi$对$\lg C$的图，在未加无机盐时，此直线的斜率等于2/3。图中还示出，加无机盐（NaCl，$8\times10^{-3}M$）时亦得一直线，其斜率等于1/3，与

$$d\ln\pi=\frac{1}{3}d\ln C$$

这一理论关系相符。

3.6 表面活性剂在固/液界面上的吸附

固体自溶液中吸附表面活性剂，即表面活性剂分子或离子在液-固界面上的富集。这就是说，表面活性剂在溶液-固体界面上的浓度比在溶液内部大，这一界面现象就是表面活性剂在固体表面上的吸附（自溶液中）。这种情况和前面已讨论过的表面活性剂在溶液表面（或溶液-"油"界面）上的吸附相似，只不过一个是表面活性剂在气-液（或液-液）界面上的富集，另一个是在液-固

界面上的富集而已。

由此看来，在溶液表面（或液-液界面）吸附中经常应用的Gibbs公式对于表面活性剂在固体上的吸附也应有效。这个结论虽然是正确的，但因为固体不能流动，没有象测定液体表面张力那样简单的方法来直接测定固体的表面张力或固-液界面张力，因而在固体上的吸附不能从固-液界面张力的变化来计算。与溶液表面吸附的测定相反，固体自溶液中的吸附却是极易直接测量的。将一定量的固体与一定量浓度已知的溶液一同振摇，待平衡到达后，再测定溶液的浓度。自浓度的改变即可计算出每克固体所吸附的溶质（溶液中的组分 2)的量 n_2^s：

$$n_2^s=\frac{\Delta n_2}{m}=\frac{V(C_0-C)}{m} \tag{3.70}$$

式中，Δn_2 为组分 2 在溶液中吸附前后的摩尔数变化，亦即被吸附的摩尔数；V 为溶液体积；C_0 及 C 分别为吸附前后的溶液浓度（组分 2)。此种计算假设溶剂未被吸附，对于稀溶液是适合的。表面活性剂溶液一般都是稀溶液，故此计算公式亦可适用于表面活性剂在固体上的吸附*。

测定吸附量的方法虽然简单，但主要问题是如何测定溶液浓度。有了合适的浓度测定方法，才能根据浓度的改变值计算出吸附量。测定浓度的方法很多，对于表面活性剂溶液，有其特殊性，而且不同品种的表面活性剂亦各有其特点。一般常见而且比较方便的方法是：

(1)对抗作用滴定法

一般分子量较大的表面活性剂中，当阳离子表面活性剂溶液与阴离子表面活性剂溶液混合后，在等当量时易发生沉淀。此沉

* 对于二组分溶液，一般的关系是[15]

$$n_0\Delta N_2/m=n_2^sN_1-n_1^sN_2 \tag{3.71}$$

n_0 为吸附前的溶液总摩尔数；$\Delta N_2=N_{2,0}-N_2$(式中，$N_{2,0}$ 为吸附前组分 2 的摩尔分数；N_1 及 N_2 分别为吸附平衡时组分 1 及 2 的摩尔分数；n_1^s为组分 1 的吸附量）。在稀溶液（$1=N_1\gg N_2$）中，若溶质吸附强烈，则$n_0\Delta N_2\approx\Delta n_2$且$n_2^sN_1\gg n_1^sN_2$，于是即得式(3.70)。

淀易溶于不溶于水的有机溶剂（如$CHCl_3$）中。阴离子表面活性剂与碱性染料（如次甲基兰）易形成有色的盐而溶于有机溶剂中，但有过量的阳离子表面活性剂存在时，则此种阴离子表面活性剂-染料盐不能形成，而是形成“阴-阳离子表面活性剂”溶于有机溶剂中(呈无色状态)。利用此种性质，可以用一种表面活性剂的标准溶液（即其浓度已精确测定过）来滴定另一种离子电荷相反的表面活性剂溶液：加入一种染料作为指示剂，并加入一定量的有机溶剂，如$CHCl_3$，染料颜色在水溶液中与在有机溶剂中相同时为滴定终点。此法又称两相滴定法，适用于一般离子表面活性剂。例如，可以用溴化十六烷基三甲基铵制成标准溶液，滴定阴离子表面活性剂溶液（在其中加入次甲基兰），同时加入相当量的$CHCl_3$，染料颜色在二液相中平均分布即为滴定终点。

（2）表面张力法

对于非离子表面活性剂，无所谓对抗作用，故上法不适用。但对于任何表面活性剂，只要有较强的降低水的表面张力的能力，则可利用表面张力的测定确定溶液的浓度。先作出表面张力-浓度的标准曲线。如图3.39所示，当溶液浓度在C_M（即cmc）以下时，表面张力随浓度的变化十分显著，故可用以测定溶液浓度。吸附前溶液的起始浓度为C_0，是已知浓度，其表面张力为γ_0；吸附后测得溶液的表面张力为γ；自γ-C标准曲线求得其浓度为C；C_0-C即为吸附前后浓度的变化，由此计算出吸附量。

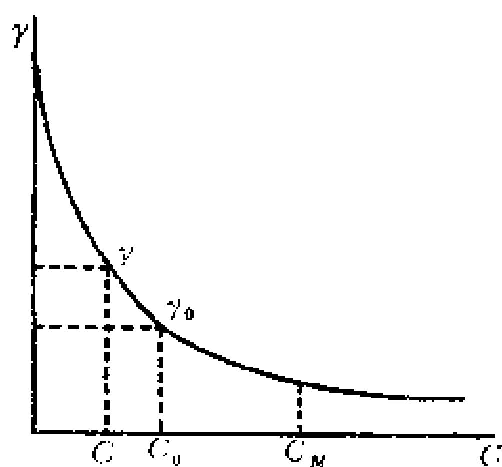


图3.39　表面张力-浓度关系

此法的缺点是不能测比cmc大得多的浓度变化，因此时表面张力随浓度的变化不大。

除上述方法外，许多分析有机化合物的方法也被用来进行表

面活性剂溶液浓度的测定。经常应用的有：紫外吸收光谱分析，核磁共振谱分析、比色分析（及浊度分析）以及其它仪器分析方法、甚至一些重量分析方法也在应用。详细情况可参考有关专著文献[36-39]。

1. 吸附的机理

因为表面活性剂的化学结构是各式各样的，吸附剂的表面结构也非常复杂，再加上溶剂的影响，所以清楚地认识表面活性剂在溶液中的固体上的吸附机理存在一定困难。

在浓度不大的水溶液中，一般认为表面活性剂在固体表面的吸附是单个表面活性离子或分子的。吸附可能以下述一些方式进行[40]：

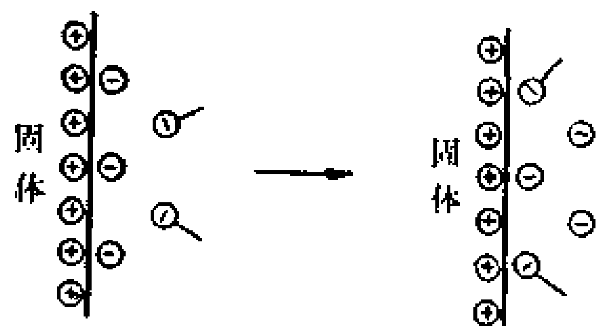


图3.40　离子交换吸附

（1）离子交换吸附——吸附于固体表面的反离子被同电性的表面活性离子所取代（图3.40）。

（2）离子对吸附——表面活性离子吸附于具有相反电荷的、未被反离子所占据的固体表面位置上（图3.41）。

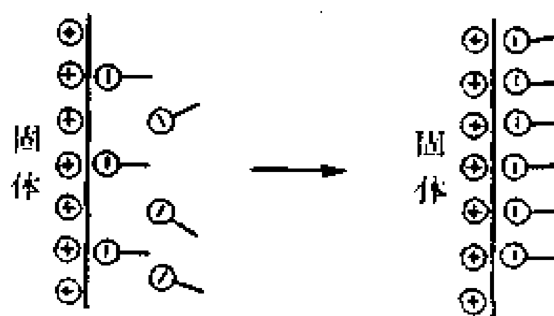


图3.41　离子对吸附

（3）氢键形成吸附——表面活性剂分子或离子与固体表面极性基团形成氢键而吸附（图3.42）。

（4）π电子极化吸附——吸附物分子中含有富于电子的芳香核时，与吸附剂表面的强正电性位置相互吸引而发生吸附[9]。

（5）London引力（色散力）吸附——此种吸附一般总是随吸附物的分子大小而增，而且在任何场合皆发生，亦即在其它所

有吸附类型中皆存在，可作为其它吸附的补充。例如，此种吸附机理可以说明表面活性离子在离子交换吸附中取代同电性无机离子的显著能力。

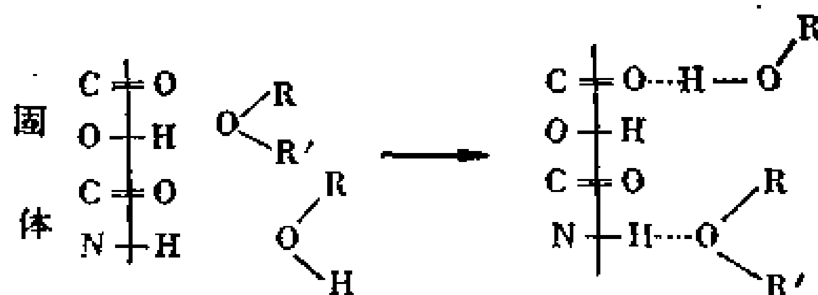


图3.42　氢键形成吸附

(6)憎水作用吸附——表面活性剂亲油基在水介质中易于相互联结形成“憎水链”(Hydrophobic Bonding)与逃离水的趋势随浓度增大到一定程度时，有可能与已吸附于表面的其它表面活性剂分子聚集而吸附，或即以聚集状态吸附于表面。

2．表面活性剂溶液的吸附等温线

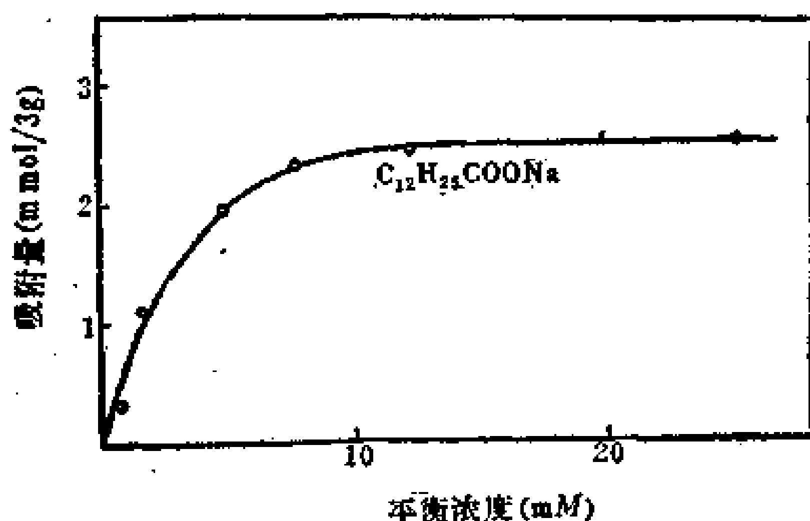


图3.43　十二烷基羧酸钠在 $BaSO_4$ 上的吸附[41]

在一定温度时吸附量与溶液浓度之间的平衡关系曲线即吸附等温线。自吸附等温线的分析，可以了解固体表面吸附表面活性剂的程度，即表面活性剂在固体表面上的浓度，从而可以研究表面性质如何随吸附变化的情形。自吸附等温线亦可了解吸附量与

表面活性剂溶液浓度的变化关系，进而比较不同表面活性剂的吸附效率和所能达到的最大吸附程度，提供吸附分子（或离子）在表面上所处状态的线索，使我们对表面活性剂的吸附改变固体表面性质的规律有进一步的认识。

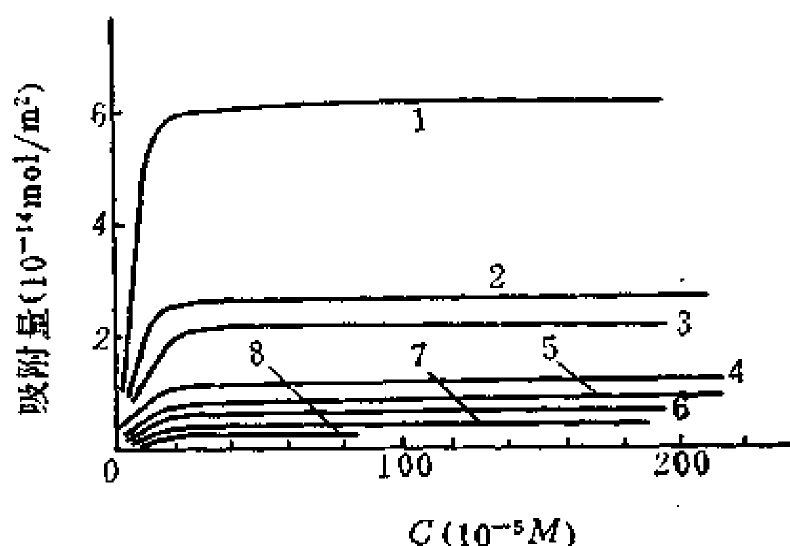


图3.44 C_9H_{19}-⟨苯环⟩-$O(C_2H_4O)_nH$在$CaCO_3$上的吸附[42]

n 值：1——8.5；2——9；3——10.5；4——15；5——20；6——30；7——40；8——50。

固体自表面活性剂溶液的吸附等温线，可用下面一些典型例子说明。图 3.43—3.45 是三种不同类型的表面活性剂分别在三种吸附剂上的吸附等温线。图3.44中吸附量以摩尔/米^{2}为单位，这是另一种表示吸附量的方法，由此能更进一步了解吸附分子在界面上的状态（只要知道每克吸附剂的表面积即比表面，就可以自摩尔/克换算成摩尔/米^{2}或摩尔/厘米^2）。这三种等温线的共同点，是在溶液较稀时吸附上升很快，至一定

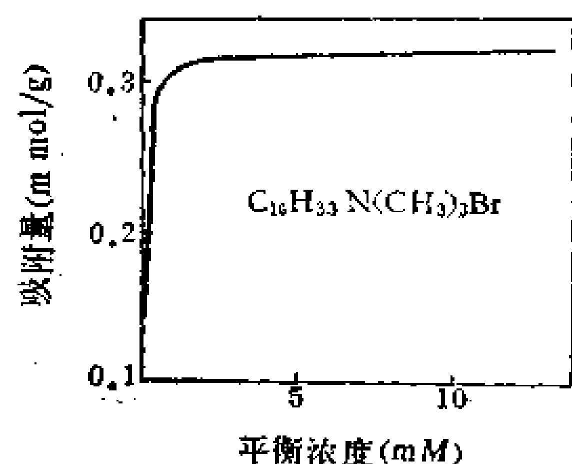


图3.45 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$在炭黑上的吸附[43]

浓度值后吸附就变化不大（试与表面活性剂在溶液表面上的吸附情况相比较）。

图3.43—图3.45所表示的一类吸附等温线，吸附量随表面活性剂的浓度而增，最后趋近一饱和值。此种等温线常称为Langmuir型等温线，因其形式与气体吸附中的Langmuir型等温线相同，也常可用Langmuir公式表示：

$$n_2^s=\frac{n_m^s C}{C+a} \tag{3.72}$$

n_m^s为表面单分子层饱和吸附量，a为一常数。导出此式的前提是[46]：

(1)吸附是单分子层的；

(2)吸附剂表面是均匀的；

(3)溶液的溶剂与溶质在表面上有相同的分子面积；

(4)溶液内部和表面相的性质皆为理想的，即在其中皆无溶质-溶质或溶质-溶剂分子间作用。

所以Langmuir型等温吸附体系中，可能具备或近似具备这些条件；虽然在实际体系中，往往有不完全具有这些条件而表现

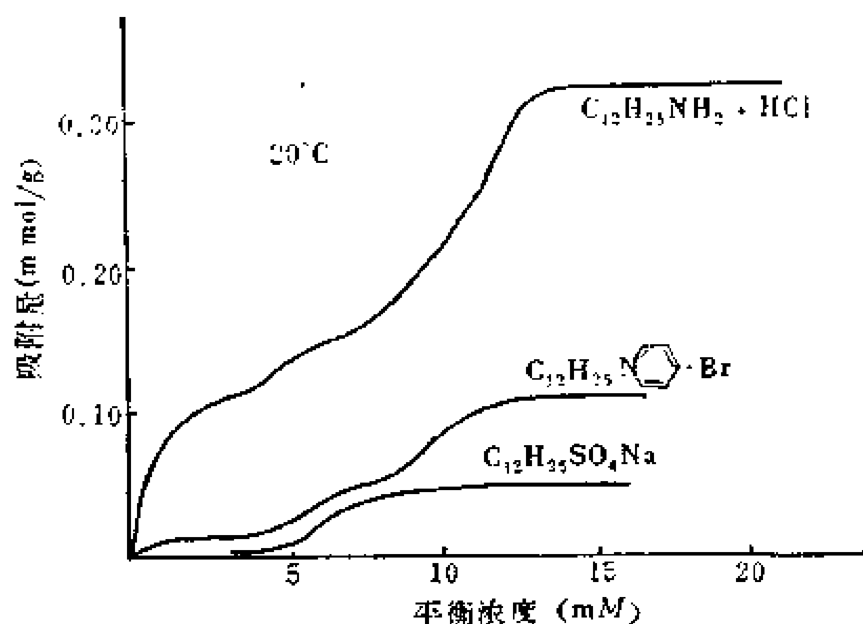


图3.46 表面活性剂在氧化铝上的吸附[41]

出有 Langmuir 吸附的情形。这可能由于实际体系非常复杂，某些作用相互抵消而出现了表观上理想的情况。

对于表面活性剂在固体表面的吸附，从前面吸附机理的讨论以及基于表面活性剂本身是一极性的、不对称的“两亲分子”的考虑，可以想见是极不理想的。在此种体系中，有一些影响吸附的因素值得考虑[47]：

（1）溶液中表面活性剂形成胶团。以致使表面活性剂的活度不再随浓度有显著的增加，于是吸附等温线趋向于变平。

（2）界面电荷有明显的影响。若界面电荷与表面活性离子同号，则吸附减少，等温线的斜率降低；若电性相反，则吸附增加而等温线斜率变大。

（3）吸附剂表面的不均匀性将导致等温线的形式与气体多层（BET）吸附相似（图3.46及图3.47）。

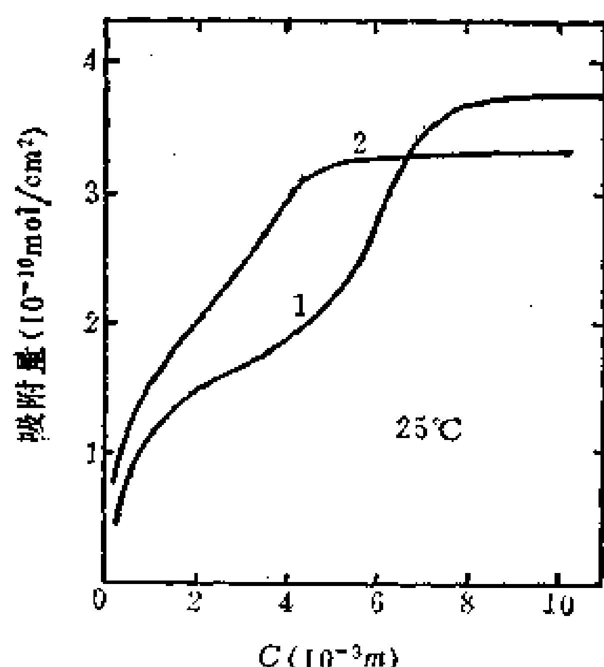


图3.47 表面活性剂在石墨化炭黑上的吸附[44]

1. $C_{12}H_{25}SO_4Na$； 2. $C_{12}H_{25}OC_2H_4SO_4Na$。

（4）分子间侧向相互吸引作用（通常存在于长链表面活性剂分子间的作用）使吸附等温线的斜率变得更陡，等温线容易表现出S形或“台阶”。

此外，杂质的存在也往往使等温线异常，表现出多层吸附或出现最大值。

根据实验结果的计算与分析，发现在Langmuir吸附中的最大吸附时，在大多数情形中分子所占面积超过分子本身最小截面积甚多。如图3.44中的表面活性剂 C_9H_{19}—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_nH$ 在 $CaCO_3$ 上的吸附，除$n=8.5$者

外，其余吸附分子的分子面积皆在 60Å² 以上；$n=50$ 者甚至有 900Å² 以上的分子面积，均超过直立定向的分子截面积，有的甚至超过平躺的分子面积[42]。此种表面活性剂($n=5,7,9,10,15,21,30$)自水溶液中吸附于炭黑上的情况也相类似：等温线皆为Langmuir型的，最大吸附时的分子面积随 n 增加，不断变大（由$n=5$时的 155Å² 直至$n=30$ 时的 582Å²）[48]，而且都要比平躺的分子面积大得多。由上述实验事实可以得到初步推论：吸附是单分子层的。

然而如前所述，固体自表面活性剂溶液中吸附是极不理想的，体系中各组分间的相互作用相当复杂，个别的 Langmuir 型吸附可能是多分子的，或者认为是以胶团形式被吸附[48]。至于第二类吸附，从等温线的形状看来，颇与气体吸附中的多分子层吸附相似，在一些实验中有时也出现最大吸附时分子面积小于单层吸附所应有者的结果，即说明是多分子层吸附[48,41]。但在另一些情形中（即使是第二类吸附等温线），最大吸附时的分子面积也会超过单层吸附所应有者，即吸附量小于铺满一单分子层所需之量。

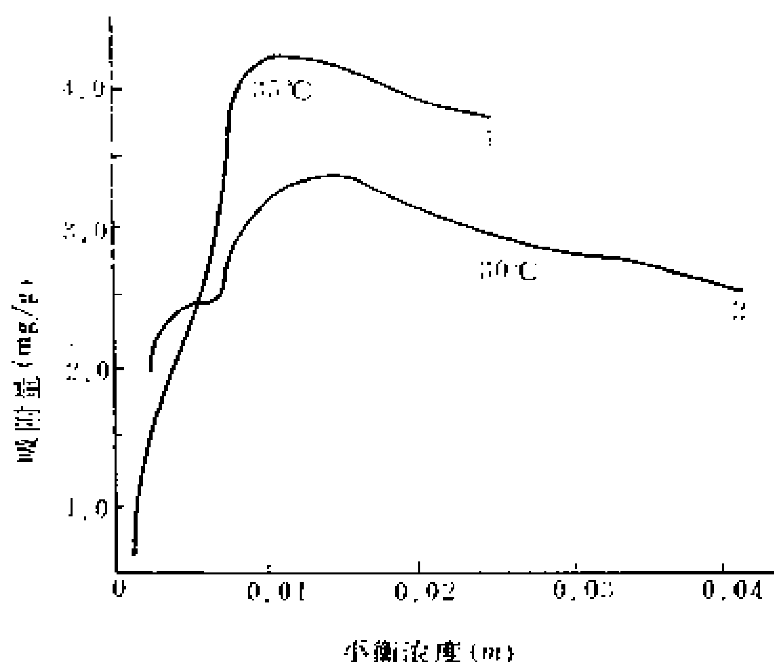


图3.48 $C_{13}H_{27}COOK$(1)及 $C_{12}H_{25}SO_4Na$(2)在石墨上的吸附[41]

如图3.47中$C_{12}H_{25}SO_4Na$在炭黑上的吸附，最大吸附时分子面积约为 120 Å²，超过分子直立定向时的截面积（为 30 Å²）。又如图3.46 中的 $C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$ 及 $C_{12}H_{25}NC_5H_5Br$ 在 Al_2O_3 表面上的吸附，最大吸附时分子面积分别约为 28 Å²及 90 Å²，皆超过定向分子的截面积。由此看来，亦不能肯定第二类等温线即为多层吸附。如前所述（讨论机理时），此种吸附可能是分子侧向相互作用或表面不均匀（包括能量不均匀）影响的结果。

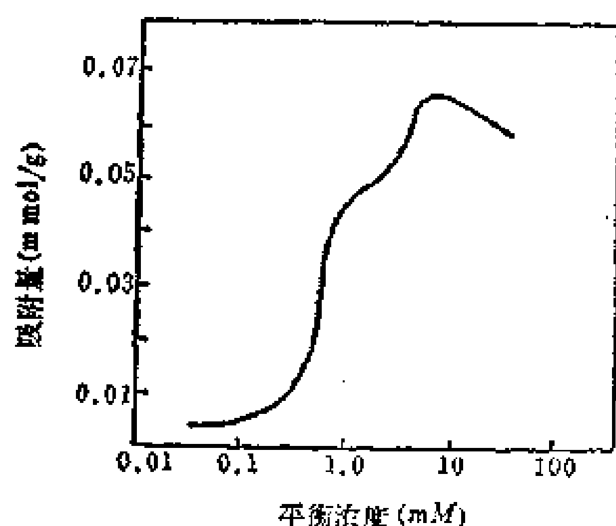


图3.49 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 在粘胶纤维上的吸附[46]

图3.48及图3.49示出有吸附最大值的第三类吸附的情况。自实验结果的分析以及等温线的形状看来，此类吸附可能是多分子层的。至于吸附量随溶液浓度变化而出现最大值

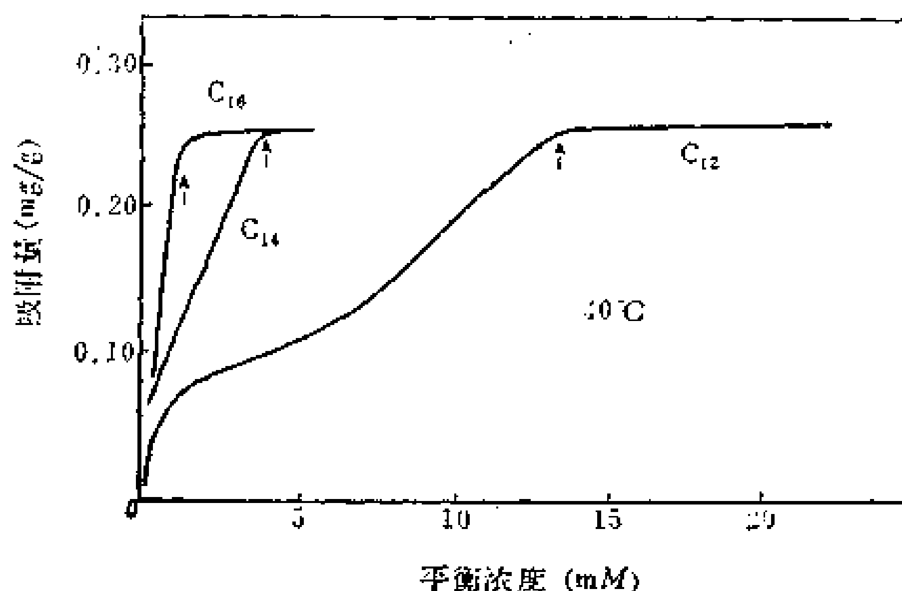


图3.50 脂肪胺盐酸盐($C_nH_{2n+1}NH_2 \cdot HCl$)在氧化铝上的吸附等温线[41]

的原因，有人提出是由于胶团形成，溶液中表面活性剂的有效浓度（活度）随总浓度变化有相应的最大值之故。除了以单个离子的形式被吸附外，表面活性剂在固体表面以胶团或表面胶团的形式被吸附也是可能的。尚须进行大量研究工作，才能对表面活性剂在固体表面上的吸附了解得更清楚。

3. 影响表面活性剂在固体上吸附的一些因素

（1）表面活性剂的碳氢链长

表面活性剂分子由亲油基及亲水基两部分组成，亲油基一般是长碳氢链。不同链长的表面活性剂在固体表面吸附的程度有所不同，一般情形是：碳氢链越长者越易于吸附，即在溶液浓度比较稀时有较高的吸附量。图3.50—3.53即表明此种情况。

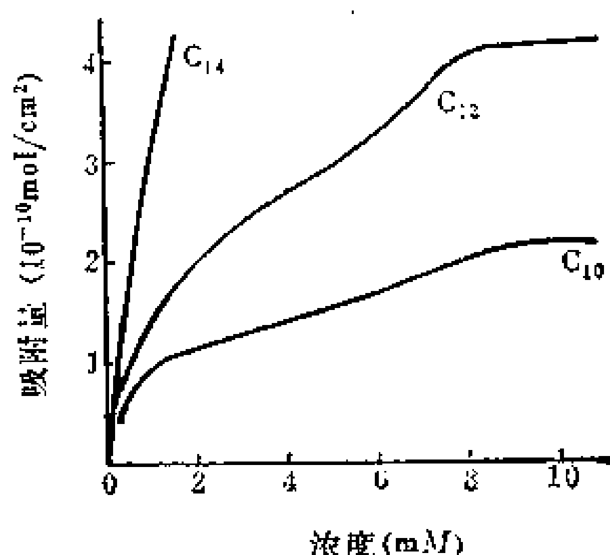


图3.51 烷基硫酸钠($C_nH_{2n+1}SO_4Na$)在石墨上的吸附

这些事实说明，不论何种类型的表面活性剂，其同系物在固体表面上的吸附总是符合碳氢链越长者越易于被吸附的规律。此外，各等温线图还表明，对于不同性质的吸附剂（包括性质差异甚大的石墨与氧化铝），亦都符合此规律。这一规律性可能与表面活性剂分子的特殊

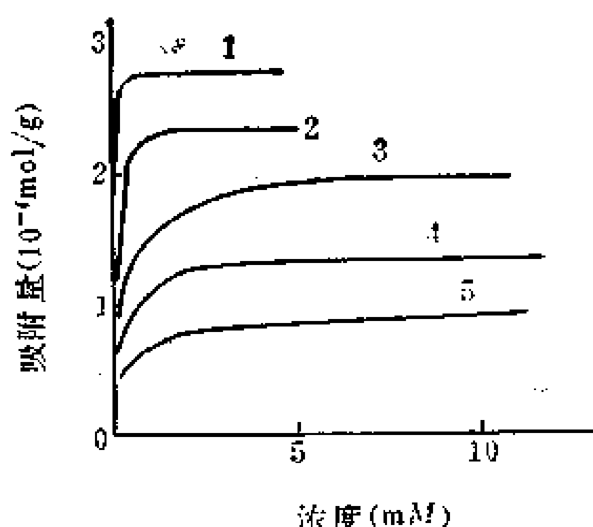


图3.52 $RO(C_2H_4O)_6H$ 在石墨化炭黑上的吸附[40]

R分别为：1.$C_{12}H_{25}$—； 2.$C_{10}H_{21}$—
3.C_8H_{17}—； 4.C_6H_{13}—； 5.H—。

结构——两亲分子以及水为溶液介质的条件，密切相关。

(2)温度

离子表面活性剂在液-固界面上的吸附量，一般随温度升高而降低。这可能因为温度升高时离子表面活性剂在水中的溶度增加，而溶度增加则表示表面活性剂与水的亲合性增大，表面活性剂分子自水介质中逃离而吸附于固体上的趋势相对减小，故吸附量降低。

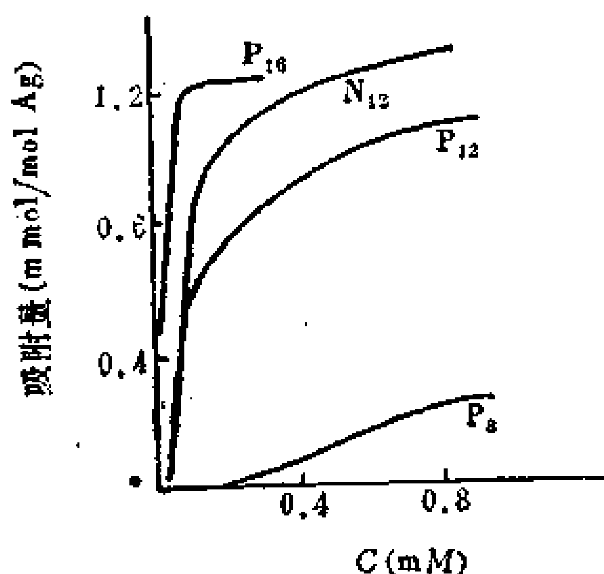


图3.53 在卤化银上的吸附(23℃)[49]
$P_{16,12,8}$为$C_{16,12,8}H_{33,25,17}(NC_5H_5)\cdot ClO_4$;
N_{12}为$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3\cdot O_3S-C_6H_4-CH_3$
(在$5\times10^{-2}M$ Na_2SO_3, $3\times10^{-2}M Na_2CO_3$及$3\times10^{-3}M KBr$溶液中)

图3.54表明表面活性剂$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$在$Al_2O_3$上的吸附。温度低时的吸附量明显地大于温度高时的吸附量。

与离子表面活性剂不同，非离子表面活性剂在温度低时与水完全混溶，温度上升至一定值（即非离子表面活性剂的"浊点"）时则析出，即温度高时逃离水的趋势强（温度高时则聚氧乙烯的氧不易与水分子结合）。与此相应，其表面吸附量随温度上升而增加。$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$在石墨化碳黑表面上的不同温度的吸附等温线（图3.55）即表明这一情况。

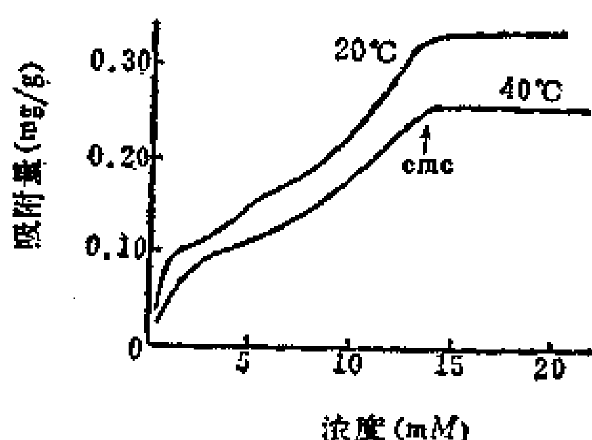


图3.54 $C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$在氧化铝上[41]的吸附

(3)溶液的pH值

对于某些吸附剂，如氧化铝、二氧化钛、钛铁矿以及羊毛、尼龙纤维等，离子表面活性剂在其上的吸附与pH值有关。pH值较高时，正离子表面活性剂吸附较强；负离子表面活性剂则反之。图3.56表示$C_{12}H_{25}$-SO_4Na在氧化铝上的吸附随pH值增加而减少的情况。而$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$在氧化铝上的吸附则随pH值增加而增加，其最大吸附量，在pH=2.9时为2.45×10^{-10}摩尔/厘米²，pH=3.8时为3.97×10^{-10}摩尔/厘米²，pH=6.3时为5.89×10^{-10}摩尔/厘米²，pH=6.8时达到6.92×10^{-10}摩尔/厘米²。

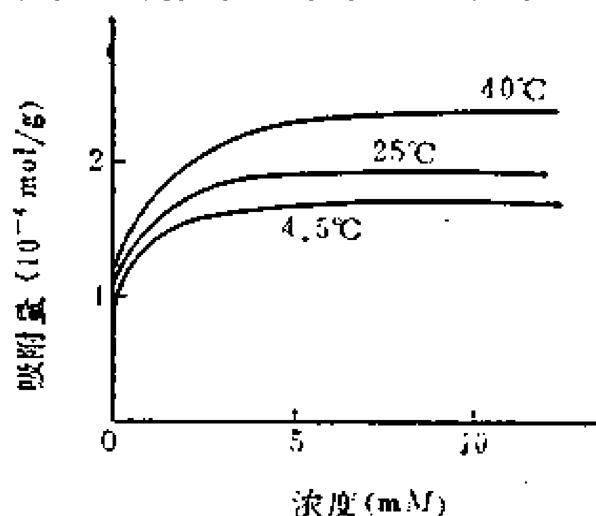


图3.55 $C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$在石墨化炭黑上的吸附[48]

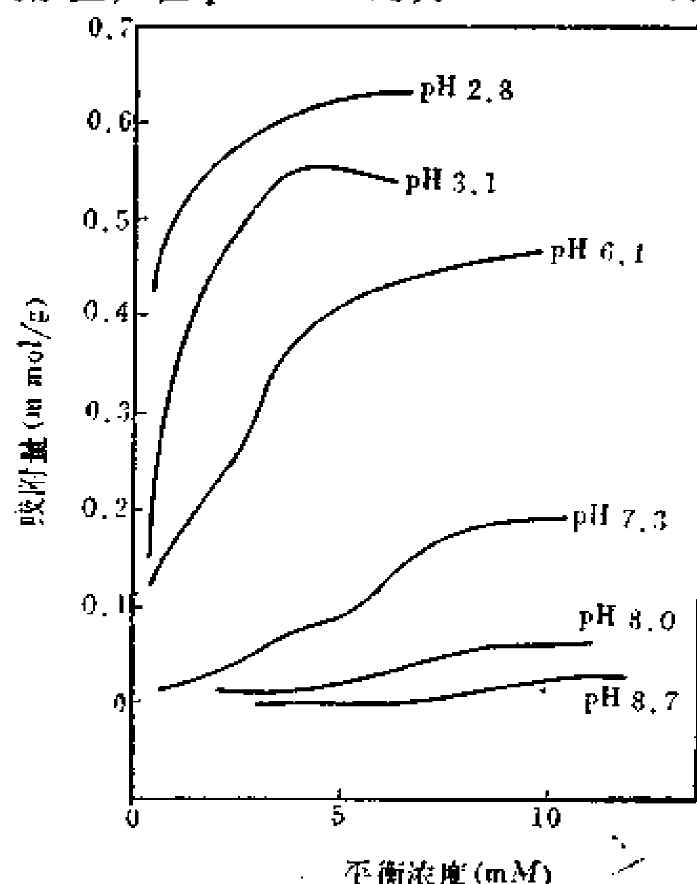


图3.56 不同pH值时$C_{12}H_{25}SO_4Na$在氧化铝上的吸附（20℃）[41]

图3.57所表示的阴离子及阳离子表面活性剂在钛铁矿上的吸附更清楚地说明了吸附量随溶液pH值变化的情况。

所以产生此种现象，其原因看来与吸附剂在溶液中的界面性质有关。这些吸附

剂在高pH值时，表面带有负电荷；在低pH值时则带有正电荷，亦即此种吸附剂的表面性质是两性的，随不同pH有不同的电性（可自吸附剂质点的电泳实验得到证实）。因而，在高pH值时容易吸附阳离子表面活性剂；而在低pH值时，则比较容易吸附阴离子表面活性剂。

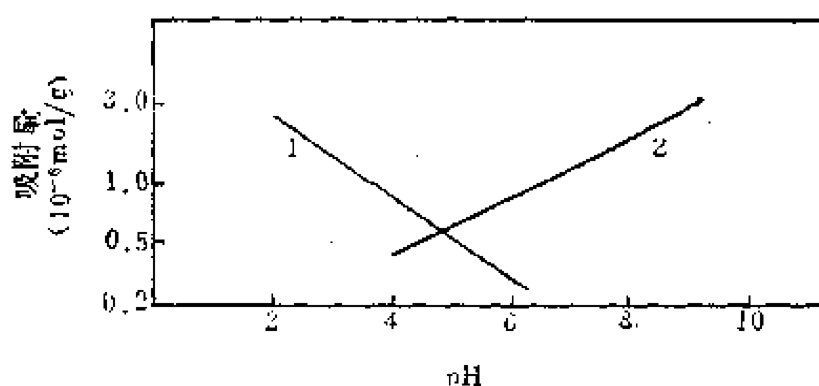


图3.57　离子表面活性剂在钛铁矿粉上的吸附与pH值的关系[50]
1．$C_{12}H_{25}SO_4Na$；2．$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$。

（4）不同类型的表面活性剂在固体上的吸附

一般吸附剂在水中（中性时），表面上大多带有负电荷，因而较易吸附阳离子表面活性剂，不易吸附阴离子表面活性剂。图3.46中的$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Br$，$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$及$C_{12}H_{25}SO_4Na$在氧化铝上的吸附等温线即表明此种情况。

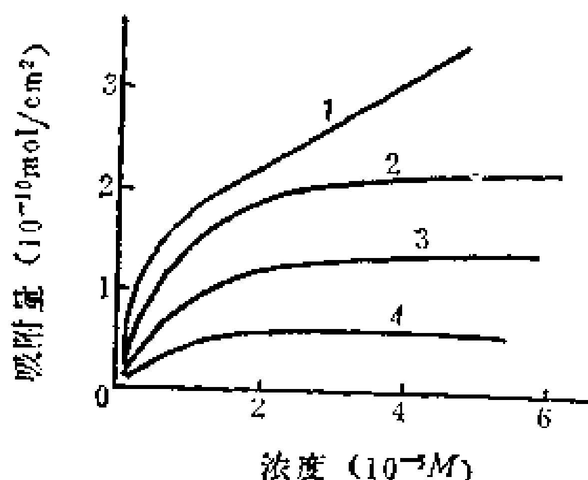


图3.58　石墨化炭黑上的吸附[44]
1.$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$；2.$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$；3.$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$；4.$C_{12}H_{25}SO_4Na$。

对于非离子表面活性剂的吸附，则除亲油基的影响外，尚需注意亲水基（一般为聚氧乙烯基）的作用。当聚氧乙烯链较短时，非离子表面活性剂的吸附比阴离子表面活性剂的吸附大；当聚氧乙烯链相当长时，则可能吸附较少。图3.44关于表面活

性剂 C_9H_{19}—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_7H$系列在$CaCO_3$上的吸附以及图3.58的$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$等在石墨化炭黑上的吸附，即表明上述情况。后一图还表明较长的聚氧乙烯链的非离子表面活性剂的吸附有可能小于同碳氢链的阴离子表面活性剂的趋势。

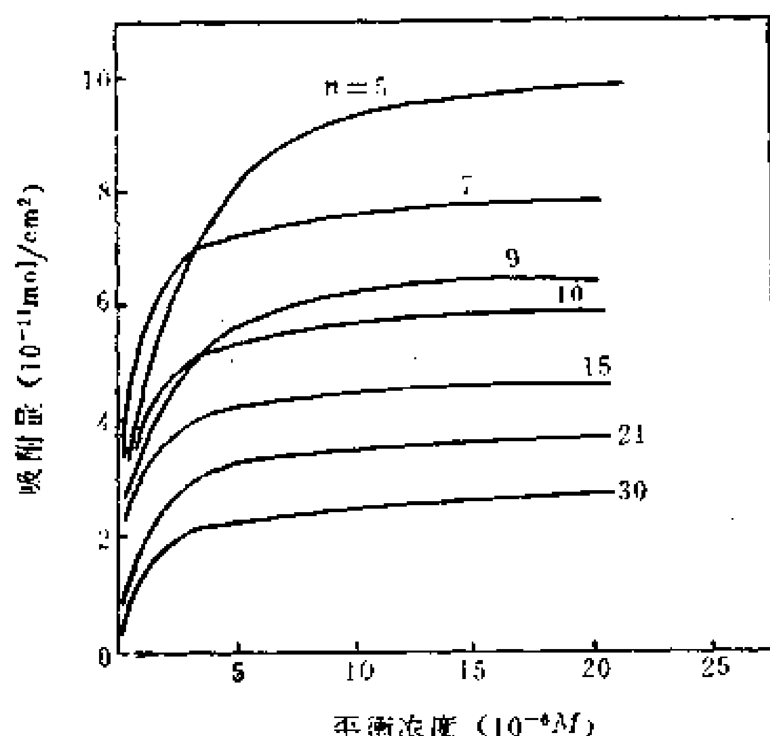


图3.59 C_9H_{12}—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_nH$在炭黑上的吸附（水溶液）[48]

此外，有聚氧乙烯基的非离子表面活性剂在固体上的吸附，几乎都显示聚氧乙烯链越长则吸附越少的规律。前述的壬基酚聚氧乙烯醚自水溶液中吸附于$CaCO_3$上，以及图3.59所示的同一表面活性剂自水溶液中吸附于炭黑上的情形，即是如此。

在亲油基两端具有两个离子基团的表面活性剂以及亲油基与吸附剂表面有强烈作用的表面活性剂（例如富于电子的芳香核者与带有正电荷吸附位的吸附剂作用），吸附时将平躺于表面上[51]，其饱和吸附时吸附量将小于一般仅有单离子基团的表面活性剂。

(5)吸附剂的表面性质

吸附剂的表面性质不同则具有不同的吸附性能。吸附剂大致可以分为三类。一类是有强烈带电吸附位的吸附剂，如硅酸盐、氧化铝、二氧化钛、硅胶、棉纤维、羊毛、聚酰胺（在一定的溶液pH值时），以及不溶于溶剂中的无机离子晶体（如$BaSO_4$，$CaCO_3$）、离子交换树脂等。另一类是没有强烈带电吸附位的、但

具有极性的吸附剂，如在中性溶液中的棉花、聚酯、聚酰胺等。第三类是非极性吸附剂，典型的是碳吸附剂（包括石墨、炭黑、木炭等各种形态的碳），其它如聚乙烯、聚丙烯等亦属此类。

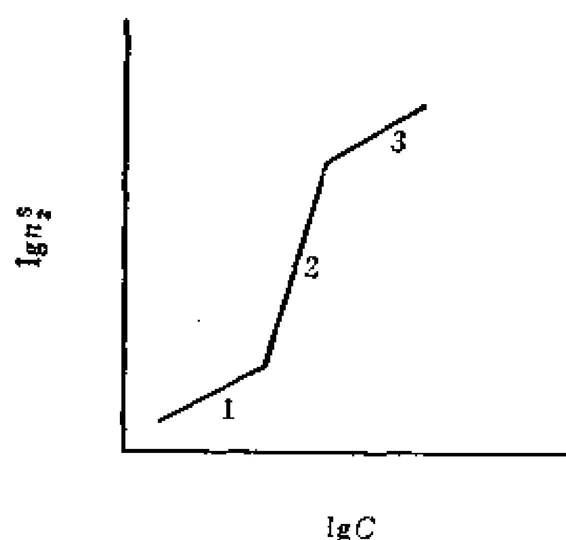


图3.60 离子表面活性剂在带相反电荷的吸附剂上的S形吸附等温线[52]

在第一类吸附剂上的吸附为一复杂过程，表面活性剂的吸附可以通过离子交换，离子对形成及“憎水键”形成而进行。烷基磺酸钠及烷基苯磺酸钠在带正电荷的氧化铝上的吸附即为一典型例子，吸附等温线具有S形（图3.60)。吸附明显地分为三个阶段。在第一阶段中，表面活性剂主要通过离子交换而吸附。在第二阶段中，吸附量显著增加，这归之于已被吸附的表面活性离子的碳氢链与溶液中表面活性离子的碳氢链间的相互作用。这种碳氢链间的聚集发生于远低于cmc的浓度，并非形成胶团，一般称之为“半胶团形成”(Hemimicelle formation)或“合作吸附”(Coope-

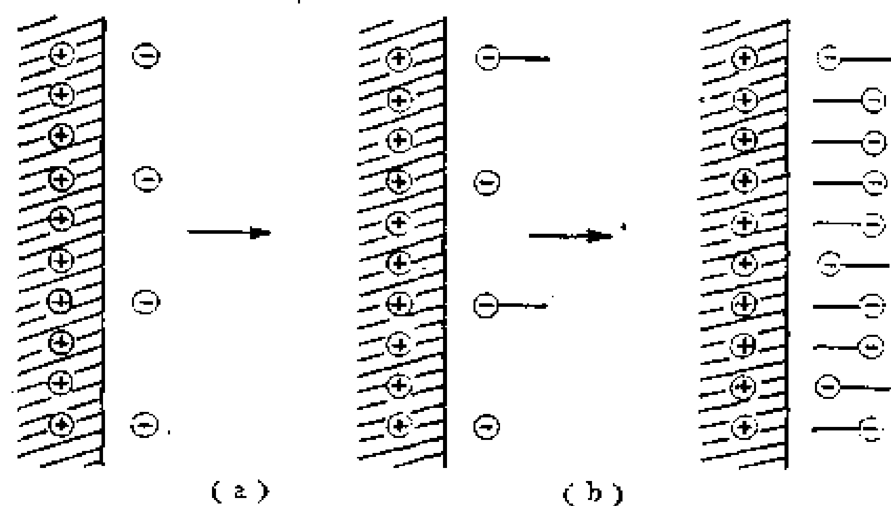


图3.61 离子表面活性剂在有相反电荷的固体表面上的吸附

rative adsorption）。在此阶段中，吸附剂的表面电荷被吸附了的表面活性离子的电荷所中和。至此阶段末，往往由于更多的表面活性离子发生吸附，导致表面电荷变号（与表面活性离子同号）。图3.61(a)及(b)即示出离子交换及半胶团形成的过程。在第三阶段中，吸附必须克服同电荷间的斥力，故随浓度的增长逐渐变得缓慢。当表面活性剂的碳氢链比较短或表面活性剂有两个或两个以上离子头时，则碳氢链间的相互引力不足以克服离子亲水基间的相互斥力，于是第二阶段的吸附可能不发生而仅通过离子对形成而吸附。非离子表面活性剂在此类吸附剂上的吸附则为另一种方式。例如，在负电性的硅胶表面上，阴离子表面活性剂通过离子交换及离子对形成而吸附，而有聚氧乙烯链的非离子表面活性剂则通过表面 Si—OH 基与聚氧乙烯链中的氧形成氢键而吸附[40]。

在第二类吸附剂上的吸附，主要是由于色散力和分子间形成氢键。要形成氢键，则吸附剂与吸附物必需具有能形成氢键的基团。例如，在聚酯及尼龙66上，皂类的脂肪酸（水解出来的）发生吸附，而季铵及硫酸酯基或磺酸基则不易吸附。对于有—OH 或—NH 基的吸附剂，如棉纤维及尼龙纤维，能够较多地吸附聚氧乙烯类型的非离子表面活性剂[53]。增加氧乙烯单元的数目（即增加聚氧乙烯链长）时，吸附量及吸附速度会有所降低；增加碳氢链长则增加吸附效率，即溶液浓度较稀时就有较高的吸附量。

如果吸附剂不能提供与吸附物形成氢键的氢原子时（例如聚酯、聚丙烯腈），则常常主要是通过色散力作用而发生吸附，这时的吸附其性质就与在非极性表面上的吸附相似。

在第三类非极性吸附剂上，阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂皆有相似的吸附等温线，而且常常是 Langmuir 型的（有时出现台阶），一般常在cmc 附近达到吸附饱和。吸附的产生主要是由于分子间的色散力。一般认为在吸附开始时，吸附分子平躺在表面上，或有些倾斜，非极性碳氢链接近表面而极性头朝向水

中；随着吸附继续进行，吸附分子更趋向于直立定向，直到饱和吸附，表面活性剂的极性基完全朝向水中。这类吸附等温线可参看前已述及的图3.45、3.47、3.52、3.58、3.59。

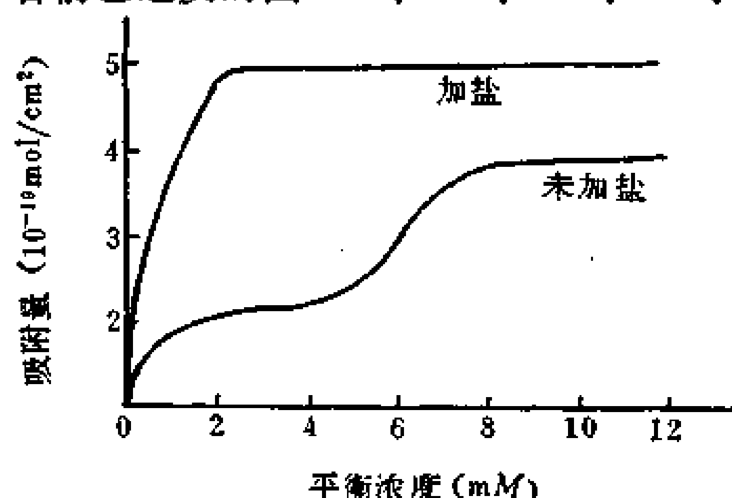


图3.62 $C_{12}H_{25}SO_4Na$在石墨化炭黑上的吸附（25℃，水溶液）[40]

作为典型例子的图3.62及3.63，在其吸附等温线中有“台阶”出现，可能由于吸附的表面活性剂分子定向从平行于表面转为垂直于表面的变化。对于离子表面活性剂，增加其碳氢链长则提高吸附效率，但对最大吸附影响不大。对于非离子表面活性剂，增加碳氢链长也使吸附效率增加，但增加聚氧乙烯链长则吸附效率及最大吸附量皆降低（参看前面的图3.58和3.59）。

溶液中加入中性电解质，使离子表面活性剂在固体表面的吸附更容易进行，最大吸附量也有所增加（图3.62及图3.63中，上面一条等温线即为加盐的情况），其原因在于电解质浓度的增加，使表面双电层压缩，被吸附的表面活性离子之间的压力减弱，从而容易吸附更多的表面活性离子，表面排列达到更紧密的程度。

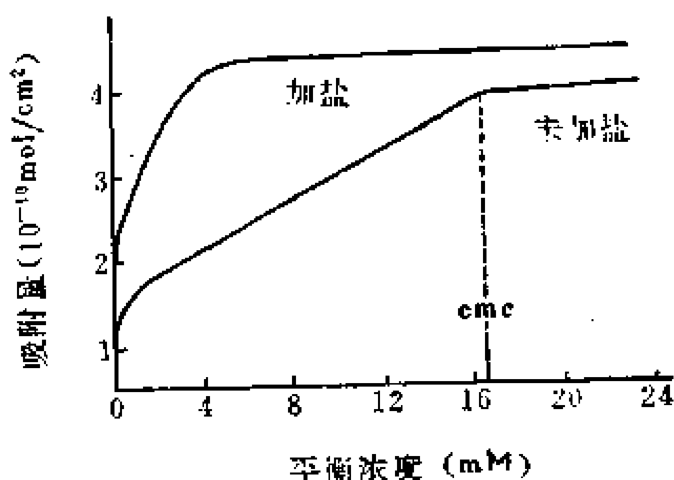


图3.63 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$在石墨化炭黑上的吸附（25℃，水溶液）[40]

在阴离子表面活性剂水溶液中加入少量阳离子表面活性剂将使阴离子表面活性剂的吸附明显增加[54]。图3.64即表示在十二烷基硫酸钠溶液中加入氯化十二烷基吡啶季铵盐对吸附的影响。在阳离子表面活性剂水溶液中加入阴离子表面活性剂，也同样有促进吸附的作用[55]。

4. 表面活性剂的吸附对固体表面的影响

固体自水溶液中吸附表面活性剂后，表面性质会有不同程度的改变，从而使许多实际发生的过程受到影响。

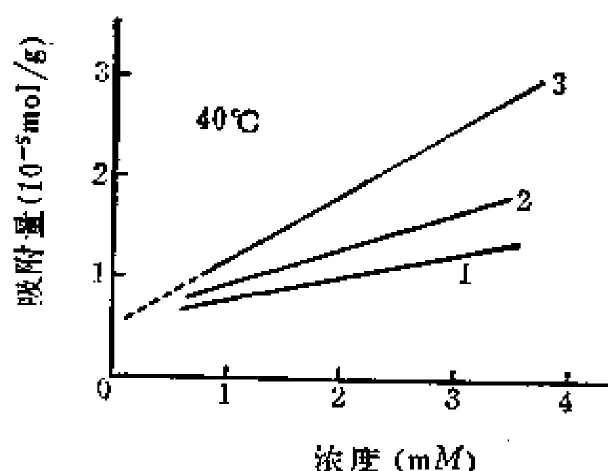


图3.64 十二烷基硫酸钠在石墨上的吸附

$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Cl$相对浓度：

1——0；2——5%；3——10%。

表面活性剂对固体在液体中的分散作用，与其在固体上的吸附有密切关系——吸附改变了固体表面性质，从而改变了固体质点在液体中的分散性质。例如，用$C_{12}H_{25}SO_4Na$、$C_{12}H_{25}NH_2\cdot$

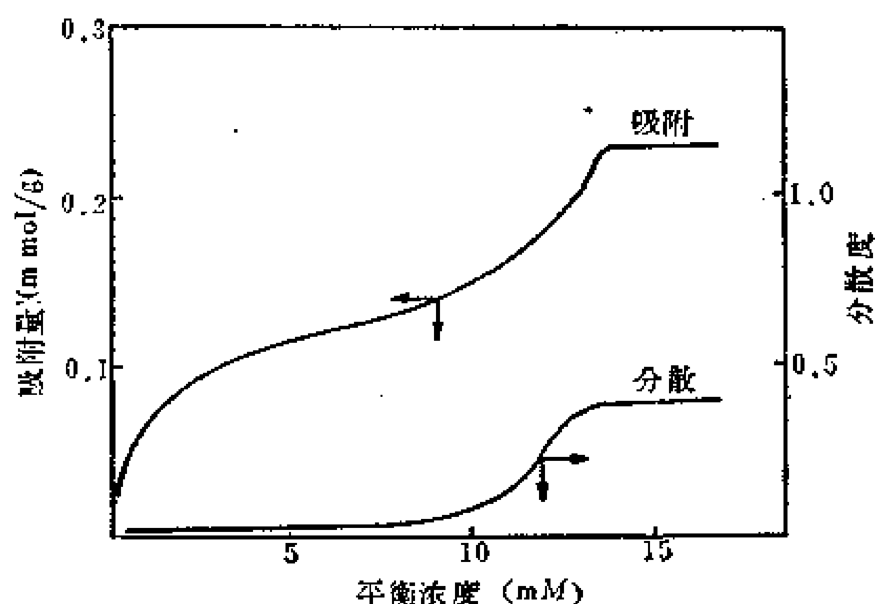


图3.65 $C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$-炭黑-水体系的吸附与分散曲线[41]

HCl、$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$ 等作为分散剂分散炭黑粉末时发现：如分散剂的浓度较小，悬浮体的稳定性较差；而当浓度达到一定值时（10—15mM以上），则可得到很稳定的悬浮体（即使用高速离心机亦不能使炭黑质点全部沉降下来）。其最大稳定度时的浓度（10—15mM），与表面活性剂在炭黑上最大吸附时的浓度相应（图3.65）[41]。炭黑是一种非极性吸附剂，表面活性剂在上面吸附时，一般以亲油基靠近固体表面，极性基朝向水中。这样，随着吸附的进行，原来的非极性表面逐渐变成亲水的极性表面，炭黑质点就容易分散于水中。

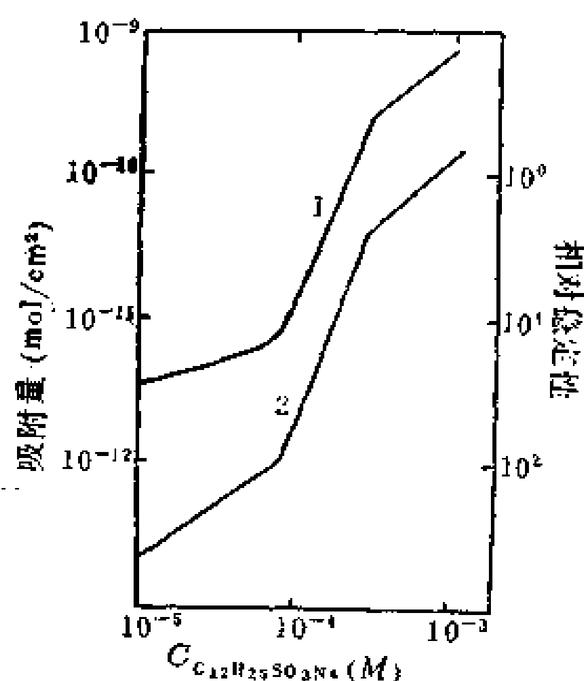


图3.66　$C_{12}H_{25}SO_3Na$在氧化铝上的吸附与氧化铝悬浮体的稳定性
1.稳定性；　2.吸附。
（25℃，pH＝7.2，离子强度：$2\times10^{-3}M$）

图3.66表明，十二烷基磺酸钠在氧化铝上的吸附量与氧化铝悬浮体的稳定性之间也有类似的关系。

非离子表面活性剂在固体表面的吸附与固体质点在液体中的分散性亦相似。炭黑及石英粉吸附壬基酚聚氧乙烯醚的实验表明：当表面活性剂浓度达到临界胶团浓度以后，吸附量达到最大值。同时，这两种粉末也得到完全分散（稳定性最大）[42]。

表面活性剂对溶胶分散体系的稳定性的影响可自图3.67看出。在未加表面活性剂$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$（即$C_{12}E_6$）的AgI溶胶体系中，加入少量的$Na_2SO_4$，会使体系分散度突然减小，溶胶发生聚沉。但加入$C_{12}E_6$后，即使再加入较大量的$Na_2SO_4$，AgI溶胶也不再聚沉。图中表明，$C_{12}E_6$的浓度越大，AgI溶胶越不易聚沉，即AgI质点吸附$C_{12}E_6$越多，则越容易分散。吸附

层实际上起了保护层的作用。

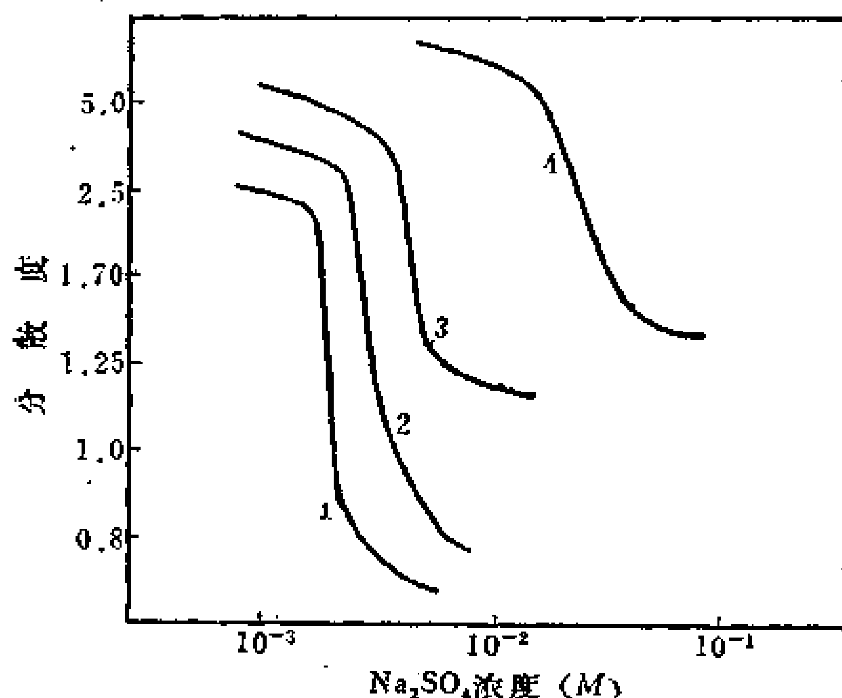


图3.67　加入$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$(即$C_{12}E_6$)对 AgI溶胶稳定性的影响
$C_{12}E_6$浓度为：1—0；2—$10^{-6}M$；3—$10^{-5}M$；4—$10^{-4}M$。
(Na_2SO_4作为聚沉剂，AgI质点带正电荷)

固体表面的润湿性质可以由于吸附了表面活性剂而大为改变。当以离子交换或离子对形成的方式吸附于固体表面时，表面活性剂的亲油基会朝向水中，因而使表面的憎水性变得越来越强。例如，玻璃和水晶的表面与阳离子表面活性剂的水溶液接触后，表面活性阳离子将吸附于表面，碳氢链大体朝外定向排列，表面性质自亲水性变为憎水性。这时水在这种表面上不再能铺展开来，而是形成与表面有一定接触角的水滴；但此种表面却较易被非极性化合物润湿[57]。这样的吸附也常发生于纤维上，使纤维在水溶液中的膨胀程度减小[58]。

如果表面活性剂溶液浓度增大，吸附继续进行，以致于表面电荷变号（变成与表面活性离子同号）。此时，吸附的表面活性离子的极性头朝向水溶液，使固体表面的亲水性增加，接触角减小，固体质点分散于水中的趋势因而增大[59]。

表面活性剂在固体表面上的吸附与洗涤作用密切相关。水溶

液中有阴离子表面活性剂存在时，炭黑比较容易保留在聚酯纤维上而不易保留在羊毛纤维上。这是因为羊毛有带电吸附位，对表面活性离子的吸引比对非极性的炭要大；聚酯表面的作用则相反，所以炭质点容易附着在聚酯表面，而不易附着在羊毛表面。这实际犹如两种吸附物争夺吸附位，总是与吸附剂作用强者占优势。表面活性剂在纺织品印染过程中所起的“缓染”“匀染”作用即为两种吸附物争夺吸附位的结果：表面活性离子与染料有相似电荷，皆欲吸附于有相反电荷的吸附位上，发生“竞争”，从而降低染料的有效吸附速度。

表面活性剂在非极性吸附剂上吸附时，其亲水基朝向水溶液，因而增加了吸附剂表面的亲水性（对于离子表面活性剂，还同时增加了表面电荷），使之更容易为水相所润湿[50]，更容易分散于水相中。炭黑容易分散在非离子表面活性剂及离子表面活性剂水溶液中，就是这个道理。这也是表面活性剂容易去除纺织品上炭污及其它污物的原因。

参考文献

[1] 傅鹰，化学热力学导论，17页，科学出版社，1963.

[2] E. Matijevic, B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1382, 1390, 1400 (1958).

[3] 赵国玺，孔渝华，高等学校自然科学学报，化学·化工版，1964, No.3, 221.

[4] 华西苑，赵国玺，化学学报， 30, 441 (1964).

[5] 赵国玺，程玉珍，欧进国，田丙申，黄智民，化学学报,38, 409 (1980).

[6] J. W. McBain, C. W. Humphreys, *J. Phys. Chem.*, **36**, 300 (1932).

[7] J. K. Dixon, C. M. Judson, D. J. Salley, in "Monomolecular Layers", p. Sobotka, ed., p. 63, AAAS, Washington, D. C. (1954).

[8] K. Tajima, M. Muramatsu, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1991 (1970).

[9] G. Nilsson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1135 (1957).

[10] A. Nakamura, M. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 165 (1977).

[11] A. Wilson, M. B. Epstein, J. Ross, *J. Colloid Sci.*, **12**, 345 (1957).

[12] E. G. Cockbain, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 874 (1954).

[13] H. Lange, in "Nonionic Surfactants", Chapter 14, Marcel Dekker, New York (1967).

[14] M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", p. 62, John-Wiley & Sons, New York (1978).

[15] G. D. Miles, L. Shedlovsky, *J. Phys. Chem.*, **48**, 57 (1944).

[16] E. F. Williams, N. T. Woodberry, J. K. Dixon, *J. Colloid Sci.*, **12**, 452 (1957).

[17] M. Schwuger, *Koloid-Z. Z. Polymere*, **243**, 129 (1971).

[18] H. Akasu, M. Ueno, K. Meguro, J. Am *Oil Chemists Soc.*, **51**, 519 (1974).

[19] J. H. Clint, *JCS Faraday* 1, **71**, 1327 (1975).

[20] C. C. Addison, S. K. Hutchinson, *J. Chem. Soc.*, 3387 (1949).

[21] A. M. Kraph, *Trans. Faraday. Soc.*, **60**, 225 (1964).

[22] R. Matuura, A. Kimizuka, K. Yatsunami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 646 (1959).

[23] F. A. H. Ward, L. Tordai, *J. Chem. Phys.*, **14**, 453 (1946).

[24] J. T. Davies, E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", p. 167, Acad. Press, New York (1963).

[25] 同 [24], p. 179.

[26] J. T. Davies, S. A. Collis-Smith, D. G. Humphreys, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **1**, 281, Butterworth, London (1957).

[27] K. Kloubek, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 1,7,17 (1972).
[28] H. Stober, *Z. phys. Chem.* **94**, 149 (1920).
[29] W. D. E. Thomas, L. Porter, *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 397 (1975).
[30] K. L. Sutherland, *Austral. J. Chem.*, **7**, 319 (1954).
[31] D. K. Owens, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 496 (1969).
[32] A. M. Posner, J. R. Anderson, A. E. Alexander, *J. Colloid Sci.*, **7**, 623 (1952).
[33] J. T. Davies, E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", Chapter 4, 5; Acad. Press, New York, (1963).
[34] H. R. Kruyt, "Colloid Science", Vol. 1, Elservier, New York (1952).
[35] R. Aveyard, D. A. Haydon, "An Introduction to The Principles of Surface Chemistry", p. 201, Cambridge University Press (1973).
[36] M. J. Rosen, H. A. Goldsmith, "Systematic Analysis of Surface Active Agents", 2nd ed., Wiley-Interscience, New York (1972).
[37] M. J. Schick, ed., "Nonionic Surfactants", chapter 24–26, Marcel Dekker, New York (1967).
[38] E. Jungermann, ed., "Cationic Surfactants", chapter 13, Marcel Dekker, New York (1970).
[39] J. Cross, ed., "Anionic Surfactants——Chemical Analysis", Marcel Dekker, New York (1977).
[40] M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", chapter 2, John-Wiley & Sons, New York (1978).
[41] B. Tamamushi, in "Colloidal Surfactants", chapter 3, K. Shinoda et al., ed., Acad. Press, New York (1963).
[42] R. J. Akers, P. W. Riley, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 162 (1974).
[43] F. Z. Saleeb, J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc.*, 911 (1965).
[44] H. Lange, *Tenside*, **12**, 27 (1975).
[45] H. J. White, in "Cationic Surfactants", p. 311,E. Jungermann, ed., Marcel Dekker, New York (1970).
[46] A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", p. 387. John-Wiley & Sons, New York (1976).
[47] J. A. Kitchener, *J. Photogr. Sci.*, **13**, 152 (1965); C. H. Giles, A. P. D'Silva, I. A. Easton, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 766 (1974).
[48] R. H. Ottewill, in "Nonionic Surfactants", chapter 19, M. J. Schick, ed., Marcel Dekker, New York (1967).
[49] A. H. Herz, J. O. Helling, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 391 (1966).
[50] M. E. Ginn, in "Cationic Surfactants", p. 355, Marcel Dekker, New York (1970).
[51] M. J. Rosen, Y. Nakamura, *J. Phys. Chem.*, **81**, 873 (1977).
[52] P. Somasundaran, D. W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.*, **70**, 90

(1966).
[53] H. Schott, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 46 (1967).
[54] M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **243**, 129 (1971).
[55] H. Müller, E. Krempl. *Tenside*, **5**, 333 (1968); H. Suzuki, *C. A.*, **68**, 41326h (1968); 油化学, **16**, 667 (1967).
[56] P. Somasundaran, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 601 (1966).
[57] F. G. McCaffery, N. Mungen, *J. Can. Petrol. Technol.*, **9**, 185(1970).
[58] D. Stigter, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **48**, 340 (1971).
[59] G. D. Parfitt, D. G. Wharton, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 431 (1972).

第四章 表面活性剂在溶液中的状态

4.1 表面活性剂溶液的一些性质

在上一章中讨论表面活性剂在溶液界面上吸附的问题时，我们曾经注意到：溶液表面张力随浓度对数变化的关系中有一突变点，即表面张力随浓度变化的过程中，当浓度增加到一定值以后，表面张力不再降低或变化不大。这就提出了一个问题：表面性质的变化和溶液内部性质的变化有何关系（亦即此种表面性质的突变与表面活性剂在溶液中的状态变化有何关系）？事物总是相互联系的，表面活性剂溶液的表面性质必然与其内部性质有密切的联系。因此，欲对表面活性剂溶液的性质和作用有所认识，除了研究表面性质外，还必须研究其内部性质，也就是要研究表面活性剂在溶液中的状态。

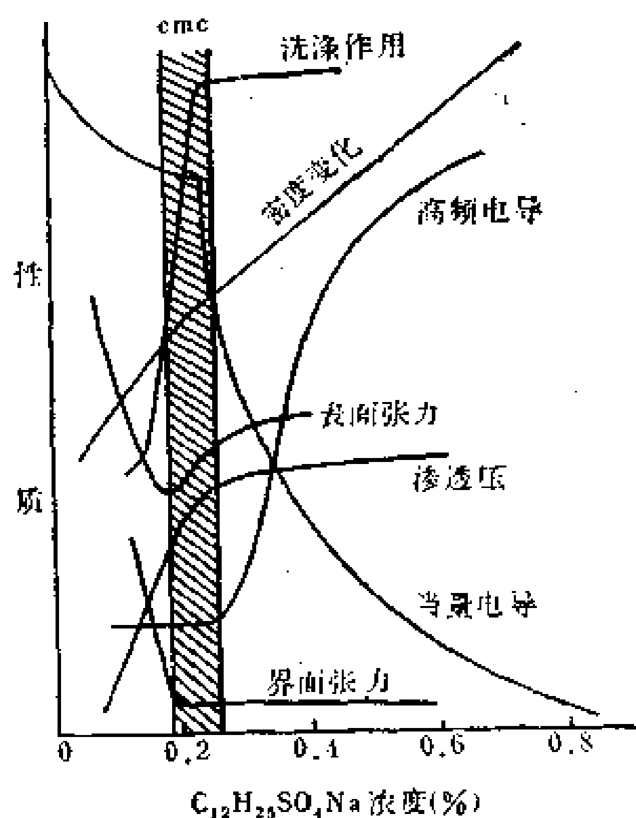


图4.1 十二烷基硫酸钠水溶液的一些物理化学性质[1]

表面性质与内部性质有内在联系，事实正是如此。图 4.1 表明一典型的表面活性剂水溶液的物理化学性质随浓度变化的关系[1]。虽然在此实验中所用的试剂（十二烷基硫酸

钠）不纯（自图中的表面张力-浓度曲线有极明显的最低值即可看出），但可明显地看出：在所有物理性质的变化中皆有一转折点，而此转折点又都在一不大的浓度范围内。这种情况在其它表面活性剂溶液中也同样存在。这就说明了表面现象（表面张力及界面张力随浓度变化有转折点）与内部性质（如当量电导，渗透压以及密度变化等）有统一的内在联系。

离子表面活性剂是由亲水的无机离子和亲油的有机离子构成的离子化合物，例如 $RSO_3^-Na^+$ 及 $RN^+(CH_3)_3Br^-$。如同典型的无机盐一样，它们在稀水溶液中分别以正、负离子的形式存在，因而它们浓度较稀的溶液应与无机盐相似：电导率随浓度上升，或当量电导随浓度的开方值成直线地缓慢下降。但实际上并非如此：只是在浓度很小的一段范围内，表面活性剂溶液的电导率随浓度直线上升，而到达一定浓度以后，直线改变了方向（变缓），存在一转折点。这是与无机盐截然不同的。当量电导的变化亦有相似的突变。图 4.2 和图 4.3 表示出几种离子表面活性剂溶液的电导率及当量电导随浓度的变化情况。由此看出，离子表面活性剂与一般无机盐不同，在电导率或当量电导曲线上，存在一个与表面张力-浓度对数曲线相重合的浓度转折点。其它许多种类的离子表面活性剂溶液电导的研究结果表明，各种不同类型的离子表面活性剂都具有这一特性。

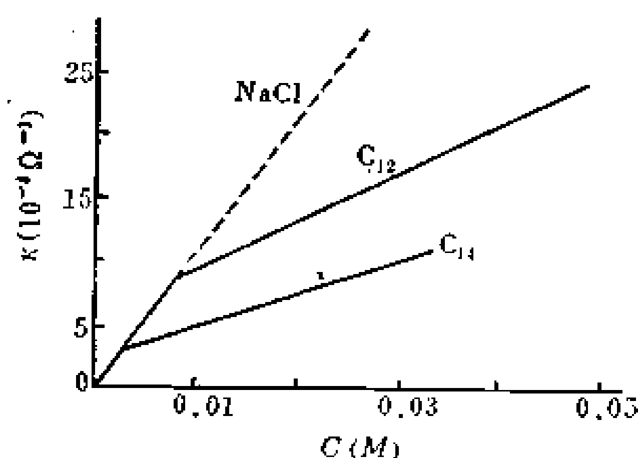


图4.2　烷基硫酸钠水溶液电导率与浓度之关系（虚线为NaCl溶液）[2]

离子表面活性剂在溶度这一性质上也表现出特殊情形。一般无机盐的溶度随温度逐渐连续上升；而离子表面活性剂的溶度则表现为：在较低的一段温度范围内无大变化，至

一定温度值以后则急剧增加，存在着明显的突变点。图4.4—4.6

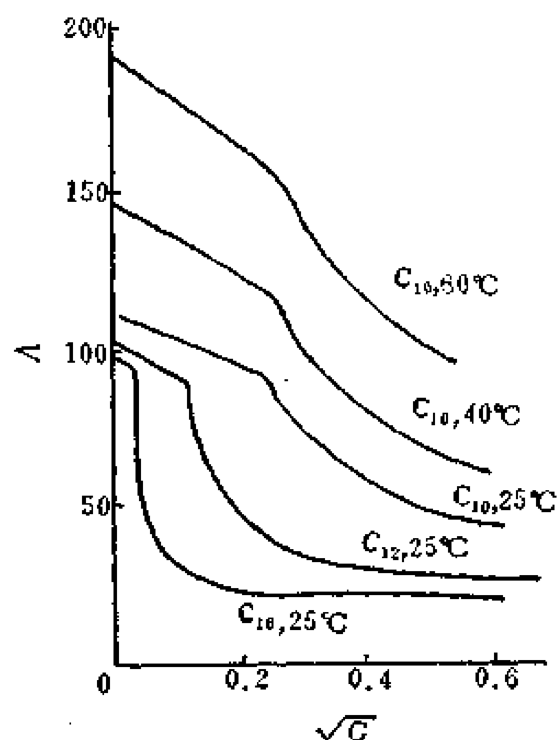


图4.3 一些季铵盐表面活性剂 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ 的当量电导与浓度的关系[3]

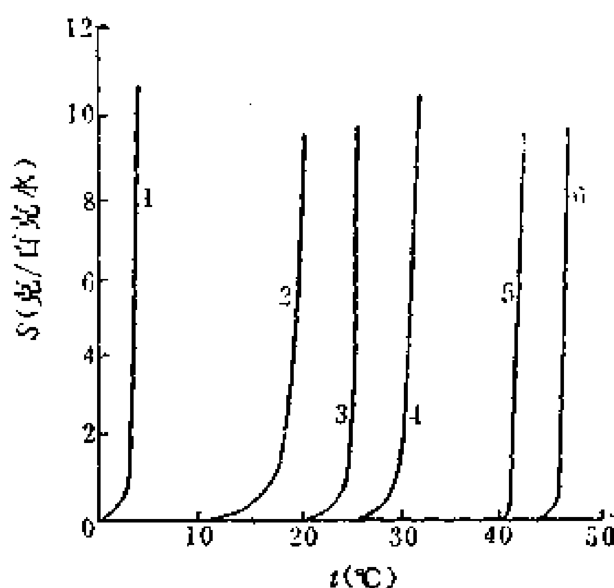


图4.4 一些烷基(C_n)季铵盐的溶度-温度关系[4]
1.$C_{12}PyBr$; 2.$C_{16}PyCl$; 3.$C_{16}NMe_4Br$; 4.$C_{16}PyBr$; 5.$C_{16}PyI$; 6.$C_{16}PyI$ (在0.01N NH_4OH中); (Py—吡啶; Me—甲基)。

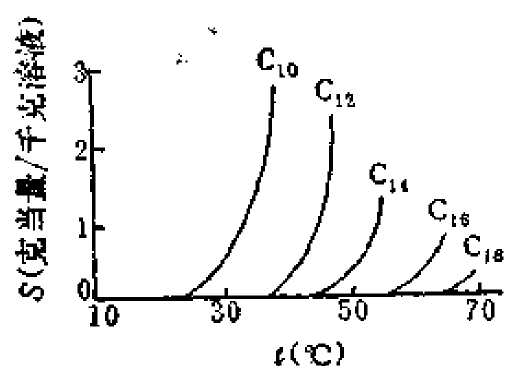


图4.5 烷基磺酸钠溶度与温度的关系[5]

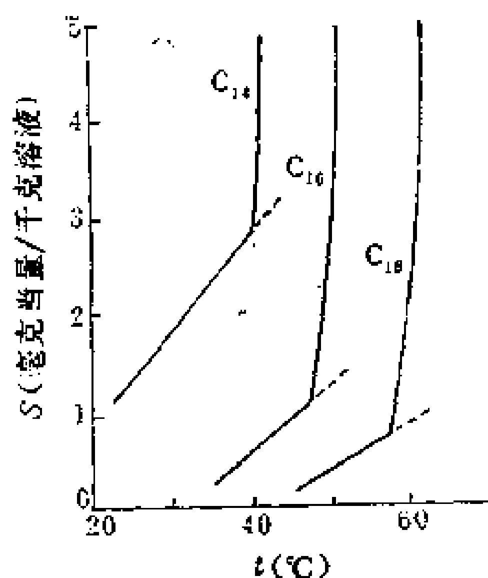


图4.6 图4.5之部分放大图

表示出一些表面活性剂的溶度。自此看出：同系物中，碳原子数越多者，溶度转折点相应的温度越高。图4.6还说明，碳原子数多的表面活性剂有较低的溶度。

离子表面活性剂普遍具有上述性质，而非离子表面活性剂有其特殊性（当然不可能有上述的电导性质，溶度性质也与上不同，将论述于后）。然而，所有类型的表面活性剂在溶液的依数性质上皆有与一般化合物（如无机盐、水溶性有机物等）不同的特点，在稀溶液中表现出极大的非理想性。例如，如果以渗透系数(g)对浓度($\sqrt{C}$)作图(其中 C 为重量摩尔浓度m)，并与理想溶液的情况对比，即可了解其非理想程度。（渗透系数可按照下式定义：$g=\theta/2C\times1.858$。这里，θ 为实际的溶液凝固点降低值，1.858 为理想的摩尔凝固点降低值。）

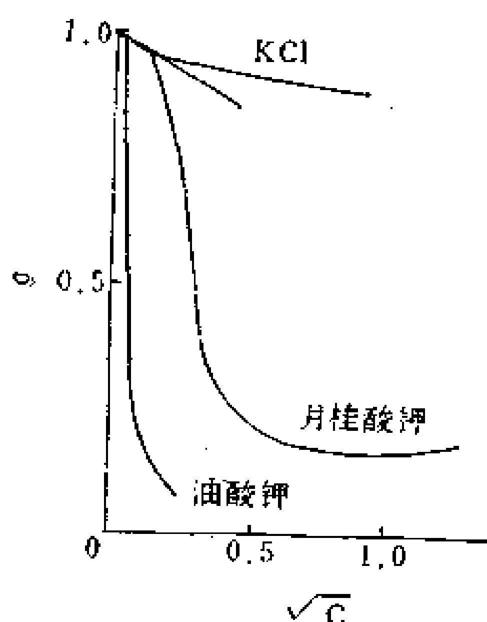


图4.7 渗透系数g与浓度$C(m)$关系[6]
(直线为 Debye-Hückel 理论值)

图4.7—4.9表明几种离子表面活性剂及非离子表面活性剂的渗透系数与浓度（$\sqrt{C}$)的关系。由图可见，当溶液浓度很稀时，表面活性剂的 g 值与KCl的、或理想的 g 值相同；浓度达到一定值以后，g 值随$\sqrt{C}$急剧下降。此突变点与表面张力-浓度对数曲线及电导-浓度开方曲线中的浓度转折点一致。

表面活性剂水溶液还有一种独特的性质，即在溶液浓度不太大时能溶解相当量的不溶（或不易溶）于水的有机物质。这是与无机盐或其它化合物完全不同的又一种性质。如果是无机盐水溶液，一般由于“盐析”作用，浓度增加容易使其溶解有机物的能力减小。而表面活性电解质溶液则相反，溶解有机物的能力随浓度增加。图4.10—4.12表示出几种表面活性剂溶液溶解有机物的

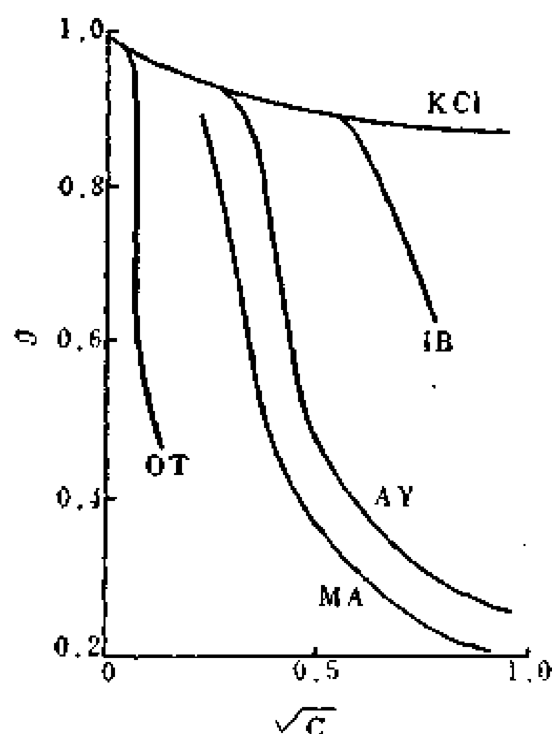
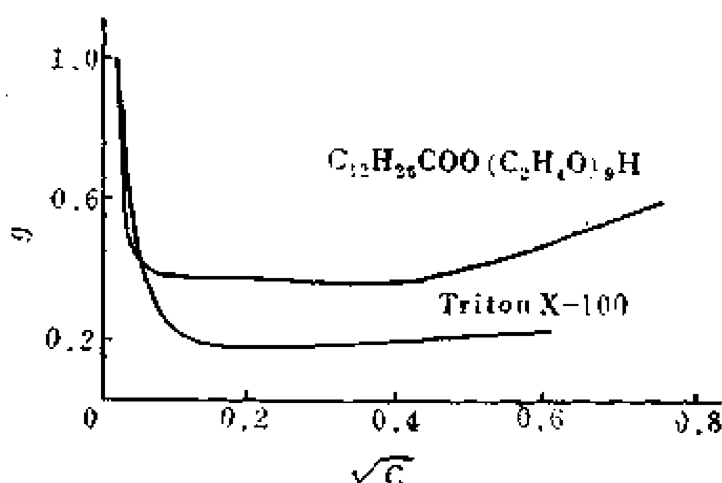


图4.8 琥珀酸二酯磺酸钠溶液的渗透系数 g 与浓度 $C(m)$ 关系[6]
IB 二丁酯；AY 二戊酯；MA 二己酯；OT 二(2-乙基己酯)。



4.9 非离子表面活性剂溶液的渗透系数 g 与浓度 $C(m)$ 的关系[6]

情形。自图 4.10 可以明显地看出，当表面活性剂浓度小于某值时，有机物溶解得很少，在此值以上则溶度突增，以后就随表面活性剂浓度增加而不断上升(应注意：图4.11及4.12中有机物溶解量为每摩尔表面活性剂所溶之量，表示方法与图4.10不同，故图中曲线已变平的部分仍表示溶度在不断增加)。图4.12还说明表面活性剂同系物溶液对于有机物有不同的溶解能力，亲油基中碳氢链越长者，其溶解能力越强。

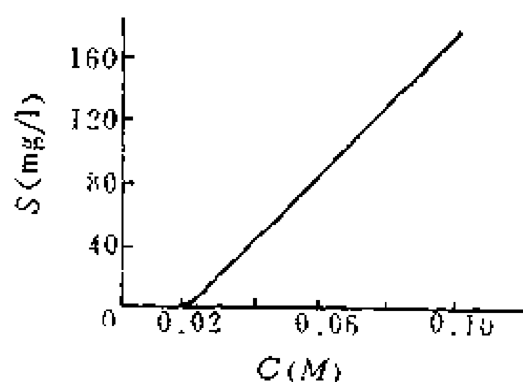


图4.10 $(CH_3)_2N-⟨⟩-N=N-⟨⟩$ 在月桂酸钠水溶液中的溶量[4]

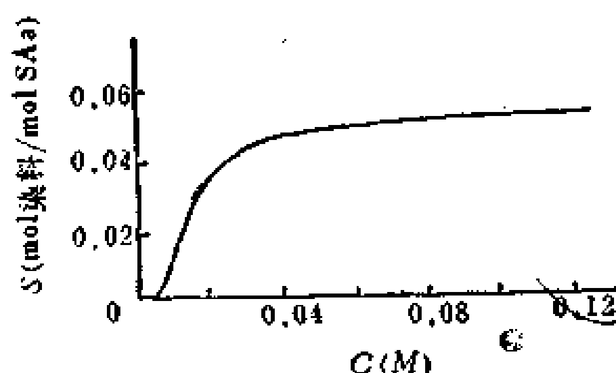


图4.11 染料"AB黄"在表面活性剂$C_{12}H_{25}SO_3H$水溶液中的溶量S(25℃)[2]

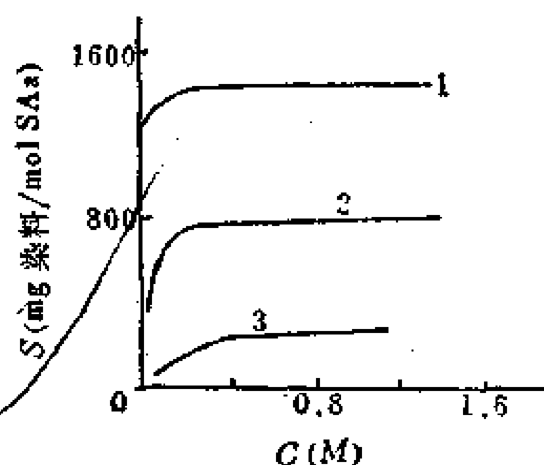


图4.12 皂溶液对"OT橙"的溶解
1.$C_{13}H_{27}COOK$;2.$C_{11}H_{23}COOK$;3.$C_9H_{19}COOK$.(25℃)[2]

上述的表面活性剂在稀水溶液中使不易溶有机物在水中的溶度增加的这种作用，称为加溶作用（本章第七节将作详细讨论）。

总括上述实验事实，由各种性质中可以归结出一个共同特点：在各种性质随溶液浓度变化的关系中，都存在一个相互一致的浓度突变点，而且均与表面性质的γ-lg$C$曲线中的转折点浓度相符。下面将根据已有的实验现象及结果，进一步分析表面活性剂在溶液中的状态，以逐步认识这些现象的本质，揭示其相互之间的内在联系。

4.2 胶团化作用

分析上节所述实验现象，一般认为：表面活性剂在溶液中（超过一定浓度时）会从单体（单个离子或分子）缔合成为胶态聚集物，即形成胶团。溶液性质发生突变时的浓度，亦即形成胶团时的浓度，称为临界胶团浓度（简写为cmc）；此过程称为胶团化作用。这一概念早在本世纪初即由McBain提出。在科学发展史中，往往可以看到一个新事物的发现与发展会受到阻碍与压抑，胶团新概念的提出也不例外。当McBain在伦敦的一个学术会议上(1925)提出肥皂这类物质的溶液含有导电的胶体电解质，

并且是严格的热力学稳定体系时，当时的会议主席(一位权威!)竟然以“胡说，McBain”的无理言辞代替了问题的讨论[6]。当然，科学发展的历史事实证明了真理是在McBain一边。

自从McBain提出胶团概念以来，已经历了五六十年的不断研究，虽然胶团形成过程的细节至今仍未完全了解，但胶团是由许多表面活性剂单个分子（或离子）缔合而成（亲油基聚集于胶团之内，而亲水基朝向水中），这一点是充分肯定的。

关于胶团形成的热力学，目前主要有两种处理方法。一种是把胶团化看成是相分离，称为相分离模型[8]，cmc为未聚集的表面活性剂的饱和浓度，相分离就在cmc时开始。另一种是应用质量作用定律，把胶团形成看成是单个离子或分子与胶团处于缔合-解离平衡之中，称为质量作用模型。在此模型中，cmc仅为一浓度范围，在cmc以上则表面活性剂的大部分在溶液中呈胶团状态[9]。

1. 相分离模型

此种模型的实验根据是：很多表面活性剂溶液性质（电导性质、加溶作用以及表面张力等）与形成新相相似，随浓度的增加发生突变。将盐加入水中，开始电导总是随所加盐量直线上升；但到达饱和浓度时，电导停止上升。此时，再加盐也不溶解，而是成为固相存在（即新相生成）。离子表面活性剂溶液电导的变化与此相似（图4.13）。表面张力与浓度的关系（图4.14）以及染料被加溶于皂溶液中（图4.15）的情形亦皆说明胶团的形成与一

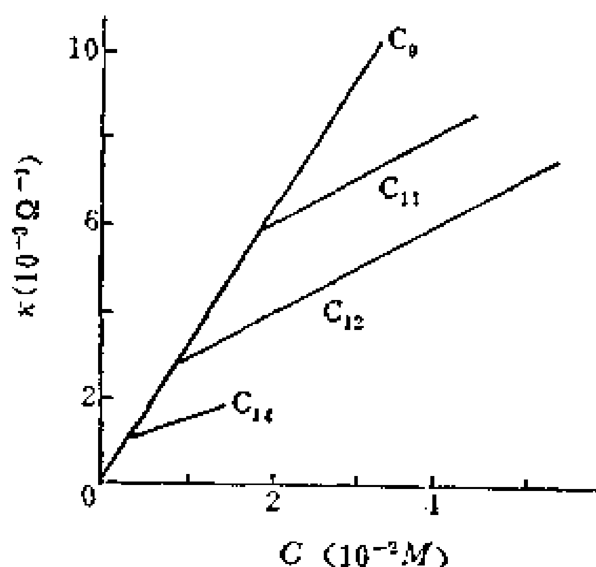


图4.13 烷磺酸钠($C_nH_{2n+1}SO_3Na$)水溶液的电导率[8]

chen相分离出来相似。当然，一般胶团的聚集数——一个胶团所具有的表面活性剂分子或离子的数目并不大（30—2000），不足以作为一个相来处理，但可适当地称之为“准相”（详见本章第四节）。

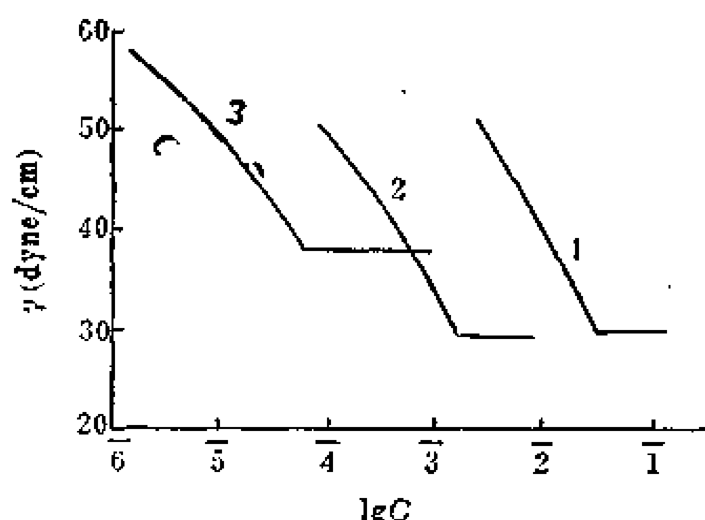


图4.14　几种表面活性剂水溶溶液的表面张力
1. 辛基葡萄糖甙[9]；2.癸基葡萄糖甙[9]；
3. $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{14}H$[10]。

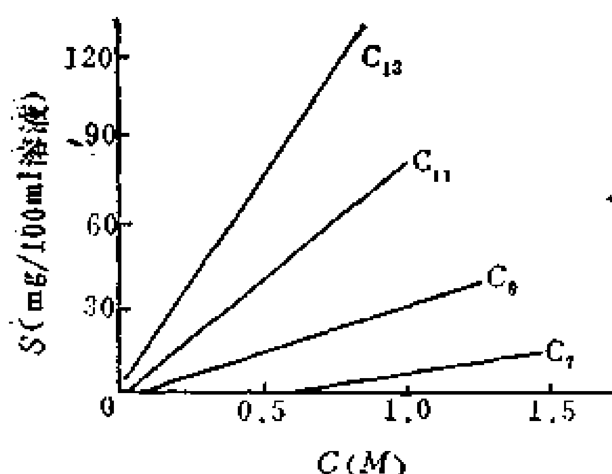


图4.15　染料（1-邻甲苯基偶氮-β-萘酚）被加溶的重量 S 与皂溶液（$C_nH_{2n+1}COOK$）浓度的关系

对于有胶团形成的离子表面活性剂溶液，可以考虑下面的平衡



$$jC^+ + jA^- \rightleftharpoons M$$

式中 C^+ 和 A^- 为表面活性剂的阳离子和阴离子，M 为胶团，j 是聚集数。胶团作为一分开的相，由 j 个表面活性离子的聚集体和在其周围的反离子雾组成。胶团形成（胶团化）的标准自由能（每摩尔单体）变化为

$$\Delta G^0_{ps} = -\frac{RT}{j}\ln\frac{a_m}{a_+^j a_-^j} \qquad (4.1)$$

脚注 ps 表明是相分离模型，a_m，a_+ 及 a_- 分别为胶团、正离子及负离子的活度。当胶团作为一相存在时

$$a_m = 1$$

$$a_+^j a_-^j = (a_+ a_-)^j = (f_+ x_+ f_- x_-)^j = (f_\pm^2 x_+ x_-)^j$$

式中，f_+、f_- 及 $f_\pm$ 分别为正负离子的活度系数及平均活度系数；x_+ 及 x_- 分别为正、负离子的浓度——摩尔分数。于是，式(4.1)可写为

$$\Delta G^0_{ps} = RT \ln f_\pm^2 x_+ x_- \tag{4.2}$$

对于一种表面活性剂溶液，形成胶团时的浓度往往很小，可设 $f_\pm \approx 1$，$x_+ = x_- = \text{cmc}$（以摩尔分数表示），于是得

$$\Delta G^0_{ps} = 2RT \ln \text{cmc} \tag{4.3}$$

若应用 Gibbs-Helmholtz 公式

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

得胶团化的标准热焓变化

$$\Delta H^0_{ps} = -2RT^2 \left(\frac{\partial \ln \text{cmc}}{\partial T}\right)_p \tag{4.4}$$

胶团化的标准熵变化则为

$$\Delta S^0_{ps} = (\Delta H^0_{ps} - \Delta G^0_{ps})/T$$

$$= -2R \ln \text{cmc} - 2RT \left(\frac{\partial \ln \text{cmc}}{\partial T}\right)_p \tag{4.5}$$

然而下述两方面事实表明，相分离模型并非对胶团化过程的确切描述。

若为真正的相分离，则几乎任何体系性质对独立变数的变化图中，必然存在不连续性。而对于表面活性剂，却不存在这种情况。细致的实验观察可以发现，在 cmc 区域的物理性质对总浓度的图总是连续的。

如果胶团相真正存在，在与水溶液成平衡时，表面活性剂组分在二相中的化学势相等即意味着水相中的表面活性剂活度在 cmc 以上是恒定的，图 4.14 所示曲线在 cmc 以上均呈水平直线即为证明。但实际上有不少表面活性剂溶液，在 cmc 以后表面张力仍在不断下降。例如，较仔细的实验发现，十二烷基硫酸钠

水溶液的表面张力，在cmc以上仍有明显的下降。在cmc以后，$C_8H_{17}SO_4Na$ 及 $C_{10}H_{21}SO_4Na$ 水溶液的表面张力继续下降的情况亦极为显著。

对于非离子表面活性剂溶液中的胶团形成，可用以下平衡表示



$$j\text{N} \rightleftharpoons \text{M}$$

式中，N 为非离子表面活性剂分子（单体），M 为其缔合物——胶团。在此“相”平衡中，胶团化的标准自由能变化为

$$\Delta G^0_{ps} = -\frac{RT}{j}\ln\frac{a_m}{a_N^j} \qquad (4.6)$$

式中，a_N 为非离子表面活性剂单体在水相中的活度。采用离子表面活性剂胶团形成相似的处理方法，可近似得到

$$\Delta G^0_{ps} = RT\ln \text{cmc} \qquad (4.7)$$

及

$$\Delta H^0_{ps} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \text{cmc}}{\partial T}\right)_p \qquad (4.8)$$

$$\Delta S^0_{ps} = -R\ln \text{cmc} - RT\left(\frac{\partial \ln \text{cmc}}{\partial T}\right)_p \qquad (4.9)$$

2. 质量作用模型

此模型是把胶团形成看成是一种缔合过程，将质量作用定律应用到此平衡中。对于离子表面活性剂在溶液中的缔合平衡，采用下列关系（以正离子表面活性剂为例）



$$j\text{C}^+ + (j-z)\text{A}^- \rightleftharpoons \text{M}^{+z} \qquad (4.10)$$

胶团 M^{+z} 是 j 个表面活性正离子和 $(j-z)$ 个牢固结合的反离子的聚合体。平衡常数为

$$K'_m = \frac{F[\text{M}^{+z}]}{[\text{C}^+]^j[\text{A}^-]^{j-z}} \qquad (4.11)$$

式中，$F = f_m/f_C^j f_A^{j-z}$（f 为有关的活度系数）。如溶液较稀或 F 接近常数，则上式可写为

$$K_m = \frac{[M^{+z}]}{[C^+]^j[A^-]^{j-z}} \tag{4.12}$$

据式（4.11），胶团形成的标准自由能变化为

$$\Delta G^0_{ma} = -\frac{RT}{j}\ln K'_m$$

$$= -\frac{RT}{j}\ln\frac{F[M^{+z}]}{[C^+]^j[A^-]^{j-z}} \tag{4.13}$$

当 j 值较大（即胶团聚集数较大），未加电解质并且采用 cmc 区域的数据时，一般情况下溶液浓度较小，$(1/j)\ln F[M^{+z}]$ 项可以略去，于是

$$[C^+] \approx [A^-] = \text{cmc}$$

则
$$\Delta G^0_{ma} = (2 - z/j)RT\ln\text{cmc} \tag{4.14}$$

若 $z=0$，即所有反离子（j 个）皆牢固地连接在胶团上，使胶团的有效电荷为零，上式即可变为

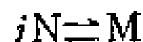
$$\Delta G^0_{ma} = 2RT\ln\text{cmc} \tag{4.15}$$

此式与自相分离模型导出的式（4.3）形式上相同。但应注意，这两种标准自由能的表示是不同的，在相分离模型中，胶团形成时溶液里各组分的总摩尔数是水与表面活性离子及反离子摩尔数的总和；而在质量作用模型中，溶液的总摩尔数除上所述外，尚包括胶团的摩尔数。当然，在 cmc 时，两种模型的总摩尔数皆近于与水的摩尔数相等（因溶液很稀）。于是，自式（4.3）计算所得的 ΔG^0_p 与自式（4.15）计算所得的 ΔG^0_{ma} 十分符合。

若 $z=j$，即无反离子与胶团连结，式（4.14）变为

$$\Delta G^0_{ma} = RT\ln\text{cmc} \tag{4.16}$$

此式亦适用于非离子表面活性剂溶液中的胶团化平衡



$$jN \rightleftharpoons M$$

$$\Delta G^0_{ma} = -\frac{RT}{j}\ln K_m = -\frac{RT}{j}\ln\frac{[M]}{[N]^j}$$

$$=RT\ln[\mathrm{N}]-\frac{RT}{j}\ln[\mathrm{M}] \tag{4.17}$$

在胶团刚形成的 cmc 区域，上式右边第二项可以略去（尤其当 j 相当大时），$[\mathrm{N}]\approx\mathrm{cmc}$，故可近似地得到式（4.16）。

与式（4.14）相应的标准焓变化及标准熵变化为

$$\Delta H^{0}_{ma}=-\left(2-\frac{z}{j}\right)RT^{2}\left(\frac{\partial\ln\mathrm{cmc}}{\partial T}\right)_{P} \tag{4.18}$$

$$\Delta S^{0}_{ma}=-\left(2-\frac{z}{j}\right)R\left[\ln\mathrm{cmc}+T\left(\frac{\partial\ln\mathrm{cmc}}{\partial T}\right)_{P}\right] \tag{4.19}$$

胶团形成的标准自由能的另外一种处理，是考虑加入一个分子到（最可几）胶团中[11]，例如



$$\mathrm{C}^{+}+\mathrm{M}^{+j}\rightleftharpoons\mathrm{M}^{+(j+1)} \tag{4.20}$$

于是，标准自由能变化为

$$\Delta G^{0}_{ma1}=-RT\ln\frac{F[\mathrm{M}^{+(j+1)}]}{[\mathrm{C}^{+}][\mathrm{M}^{+j}]} \tag{4.21}$$

脚注 ma1表示仍为质量作用模型，但与前述由 j 个表面活性离子（或分子）缔合成胶团之情况不同。若 j 为最可几（most probable)聚集数，并采用在 cmc 时的平衡浓度计算

则 $$[\mathrm{M}^{+(j+1)}]\approx[\mathrm{M}^{+j}]$$

及 $$[\mathrm{C}^{+}]\approx\mathrm{cmc}$$

当 $\ln F$ 的数值远小于 $\ln\ \mathrm{cmc}$($F\approx1$)时，则得

$$\Delta G^{0}_{ma1}=RT\ln\mathrm{cmc} \tag{4.22}$$

此式与式（4.16）相同。应注意各自代表的物理意义。

相应于此种处理的 ΔH^{0}_{ma1} 为

$$\Delta H^{0}_{ma1}=-RT^{2}\left(\frac{\partial\ln\mathrm{cmc}}{\partial T}\right)_{P} \tag{4.23}$$

自实验所得的 cmc 随温度的变化，即可计算出标准焓变化；与 ΔG^{0}_{ma1} 联系，则可求出标准熵变化

$$\Delta S^0_{mal} = \frac{\Delta H^0_{mal} - \Delta G^0_{mal}}{T} \qquad (4.24)$$

表 4.1[12]列出了 $C_{12}H_{25}(NC_5H_5)^+Br^-$ 水溶液不同温度时的cmc 以及利用式 (4.22)—(4.24) 计算出的热力学函数。在 cmc 时，溶液浓度不大，ΔH_{mal} 与 ΔH^0_{mal} 相近，而且平衡（在 cmc）时

$$\Delta G_{mal} = 0$$

故

$$\Delta S_{mal} \approx \frac{\Delta H^0_{mal}}{T}$$

此值亦列入表 4.1 中。

表4.1　$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)^+Br^-$ 水溶液中胶团化的热力学函数

温　度 (K)	cmc (m)	ΔG^0_{mal} (kcal/mol)	ΔH^0_{mal} (kcal/mol)	ΔS^0_{mal} (cal/mol K)	ΔS_{mal} (cal/mol K)
278.2	0.0115	−4.69	1.33	21.6	4.78
283.2	0.0112	−4.79	0.60	19.0	2.12
288.2	0.0110	−4.88	0.02	17.0	0.069
293.2	0.0112	−4.96	−0.54	15.0	−1.86
298.2	0.0114	−5.03	−0.97	13.6	−3.25
303.2	0.0118	−5.10	−1.31	12.5	−4.32
308.2	0.0122	−5.16	−1.57	11.6	−5.09
313.2	0.0128	−5.21	−1.77	11.0	−5.64
318.2	0.0135	−5.26	−1.90	10.6	−5.99
323.2	0.0140	−5.32	−2.02	10.2	−6.23
328.2	0.0148	−5.37	−2.11	9.93	−6.43
333.2	0.0154	−5.42	−2.21	9.64	−6.63
338.2	0.0163	−5.47	−2.34	9.23	−6.93
343.2	0.0172	−5.51	−2.54	8.67	−7.39

表中所列数据表明：在所有实验温度，ΔG^0_{mal} 皆有负值，即在标准状态条件下，此种胶团化过程易于发生。另外，不仅 $C_{12}H_{25}(NC_5H_5)^+Br^-$ 这一特定化合物的 cmc-T 关系中有～cmc 最低值(约15℃时)存在，而且在许多其它表面活性剂中亦曾发现

这个多出现于20—40℃之间的cmc最低值。还在溶解热与冲淡热的热测量实验中发现，胶团化热有正值的情况[13]。表中的ΔS^0_{mal}的正值（$t\leqslant15$℃），意味着表面活性剂分子加入到胶团中这一过程易于进行。然而，正熵变伴随着变化趋向于无序状态，那么表面活性离子聚集（缔合）成胶团如何导致无序的增加，还不是十分清楚的。一个可能比较易于接受的解释，就是认为在水溶液中，水分子会在表面活性剂分子（或离子）周围形成有序的区域，即所谓的"冰山"（iceberg）结构[14]。当表面活性剂分子(或离子)形成胶团后，则分子周围的结构瓦解，体系的无序状态增加，这就使ΔS_{mal}值变得更正一些。当温度增加时，"冰山"结构减少，或是变得不牢固，容易"融化"，而熵变的正值也越来越小。在一定温度以上，胶团化过程将主要是一放热过程(负ΔH_{mal}值)，这是由于在形成胶团时单个离子失去平动能量以及由于碳氢链间相互作用所放出的热超过"冰山"结构破坏所需之热。(顺便指出：发生ΔH^0_{mal}改变符号的20—40℃温度区间大约也是液体水中发生结构解体的温度区域。)

最后，我们从比较简单的情况出发，讨论一些不同平衡情况的表面活性离子（或分子）及胶团的浓度变化，由此看出质量作用模型更近于实际情况。

自式（4.12）若$j=z$，则得

$$K_m=\frac{[M^{+j}]}{[C^+]^j} \tag{4.25}$$

此即无反离子与胶团连结的平衡关系。对于非离子表面活性剂，则可写为

$$K_m=\frac{[M]}{[N]^j} \tag{4.26}$$

自式（4.26）可以看出，常数K_m的因次为浓度的$(1-j)$次方，所以若对上式右边各个浓度除以$K_m^{1/(1-j)}$，左边之K_m除以K_m[因$K_m^{-1}=(K_m^{1/(1-j)})^{-1}/(K_m^{1/(1-j)})^{-j}$]，即得

$$1=[M_*]/[N_*]^j \quad (4.27)$$

式中，$[M_*]=[M]/K_m^{1/(1-j)}$ 及 $[N_*]=[N]/K_m^{1/(1-j)}$，称之为相对浓度。

假设胶团是单一的，即单分散的——聚集数相同，根据式(4.27)，可绘出有不同聚集数的胶团（以及表面活性剂单体）的相对浓度对总相对浓度的图（图4.16）。此图显示出 cmc 区域（斜率变化得较快的区域）在胶团聚集数较大时很小（A、A' 曲线）；聚集数越小则此区域越宽（如 C、C' 曲线）。曲线 A 表示表面活性剂单体浓度随总浓度变化的情况（胶团聚集数为64）。由于聚集数较大（但符合一般胶团缔合的情况），故 cmc 区域不宽，突变性较明显。在 cmc以下的浓度范围中，表面活性剂单体的浓度几乎完全和总浓度相同，表示此时形成胶团之量可以忽略。在 cmc 以上时，单体浓度继续随总浓度增加，但非常缓慢，而此时胶团浓度却随总浓度急剧上升。这些情况与实际的表面活性剂的物理化学性质相当符合，特别是预示出有一连续的 cmc 过渡区域存

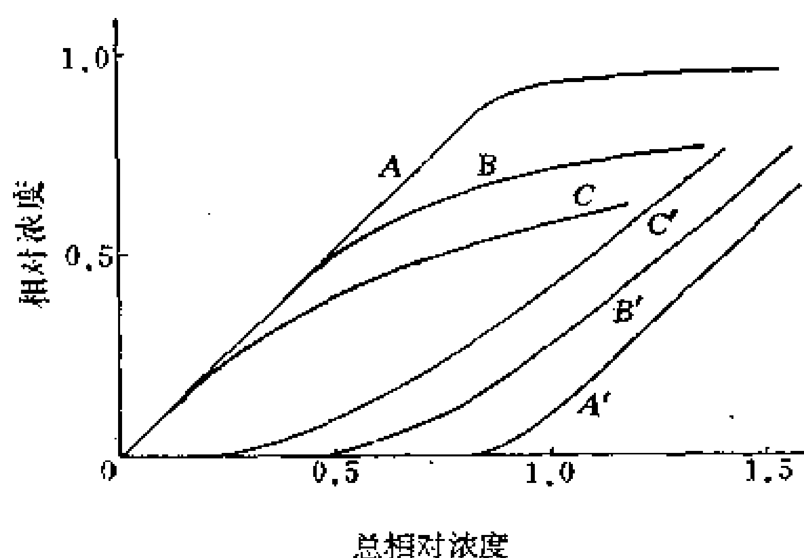


图4.16 未缔合的或已缔合的表面活性剂的相对浓度与总相对浓度的关系

未缔合的：A,B,C；A $j=64$；B $j=10$；C $j=4$。A'，B'，C' 为相应的已缔合的表面活性剂（胶团），其浓度以单体表示。

在，而不是像相分离模型提出的有一不连续的转折。质量作用模型也预示出在 cmc 以上表面活性剂单体活度有可能变化的情形。假设溶液中只存在两种表面活性剂形式——单体与有均匀大小的胶团，是不一定恰当的，而完全有可能存在多分散的胶团、单体的复杂平衡，胶团大小也有一定的分布，这些皆有待于作进一步的工作。

不论自质量作用模型或相分离模型考虑，在表面活性剂单个分子（或离子）与缔合了的胶团之间，皆存在平衡关系。表面活性剂组分在溶液中的化学势（即单体的化学势），必与在胶团状态中的化学势（即缔合物的化学势）相等，即

$$\mu_s = \mu_m \tag{4.28}$$

μ_s 和 μ_m 分别表示单体和缔合物的化学势。如将胶团看作液体，而溶液是理想的稀溶液，则可自统计热力学的结果得出[6]

$$\mu_m = N_0\left[-\chi - kT\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}v}{h^3} - kT - kT\ln j(T) + pv_L\right] \tag{4.29}$$

$$\mu_s = N_0\left[-\chi' - kT\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} - kT\ln\frac{C_iN_0}{1000} - kT\ln j'(T) + pv_s\right] \tag{4.30}$$

式中，N_0 为 Avogadro 常数，χ 及 χ' 分别为表面活性剂在胶团及溶液状态时的能量，k 为 Boltzmann 常数，m 为分子质量，h 为 Planck 常数，v 为分子的自由体积，$j(T)$及 $j'(T)$为两种状态的分子内自由度的配分函数 [在此，$j(T)=j'(T)$]，v_L 及 v_s 分别为胶团状态及溶液状态时的分子体积（在 p 为常压时，式中的 pv_L 及 pv_s 项皆可略去），C_i 为表面活性剂溶液体积摩尔浓度。

将式 (4.29) 及 (4.30) 代入式 (4.28),简化即得

$$\ln C_i=\ln\frac{1000}{N_0 v}-\frac{\chi-\chi'}{kT}-1 \tag{4.31}$$

在此，C_i 即 cmc (为什么?);$\chi-\chi'$ 为胶团状态与单分散状态的能差，包括分子的内聚能 $m_i\omega$(m_i 为直碳氢链中的碳原子数，ω 为一个 CH_2 基的内聚能) 和电能 E_{el} (对离子而言) 的变化。于是式 (4.31) 可写为

$$\ln C_i=\ln\frac{1000}{N_0 v}-1-\frac{m_i\omega}{kT}+\frac{E_{el}}{kT} \tag{4.32}$$

对于非离子表面活性剂，电能项消失，式 (4.32) 变为

$$\ln C_i=A_i-\frac{m_i\omega}{kT}\quad\left(A_i=\ln\frac{1000}{N_0 v}-1=\text{常数}\right) \tag{4.33}$$

对于离子表面活性剂，则尚有电能项 E_{el}，其与溶液内离子浓度有关，可以应用扩散双电层理论[15]求出。

如把胶团"表面"看作是平的，则电势 ψ 与电荷密度 ρ 的 Poisson 关系$\left(\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\text{，}D\text{ 为介电常数}\right)$

$$\nabla^2\psi=-\frac{4\pi}{D}\rho \tag{4.34}$$

可写为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{4\pi}{D}\sum z_i n_i e\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right) \tag{4.35}$$

z_i 为离子价 (正或负),n_i 为每毫升中的离子数，e 为电荷常数 ($e=4.802\times10^{-10}$esu),x 为离开胶团"表面"的距离。在此式两边乘以 $2d\psi/dx$,即得

$$d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=-\frac{8\pi}{D}\sum z_i n_i e\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)d\psi$$

积分之

$$\int_0^{\psi_0} d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = -\frac{8\pi}{D}\sum \frac{z_i n_i ekT}{-z_i e}\int_0^{\psi_0} d\left(\exp\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)$$

即

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2_{x=0} = \frac{8\pi kT}{D}\sum n_i\left(\exp\frac{-z_i e\psi_0}{kT}-1\right) \quad (4.36)$$

(因 $x\to\infty$ 时，$\psi\to 0$ 及 $d\psi/dx\to 0$)

再考虑表面电荷密度 σ 与体电荷密度(ρ)之关系。据体系电中性原则，表面电荷与体电荷总数相等而符号相反，得

$$\sigma = -\int_0^{\infty}\rho dx \quad (4.37)$$

即

$$\sigma = \frac{D}{4\pi}\int_0^{\infty}\frac{d^2\psi}{dx^2}dx = \frac{D}{4\pi}\int_0^{\infty} d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)\frac{dx}{dx}$$

$$= -\frac{D}{4\pi}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$$

并入式 (4.36)，得

$$\left(\frac{4\pi\sigma}{D}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{D}\sum n_i\left(\exp\frac{-z_i e\psi_0}{kT}-1\right)$$

或

$$\frac{2\pi\sigma^2}{DkT} = \sum n_i\left(\exp\frac{-z_i e\psi_0}{kT}-1\right) \quad (4.38)$$

一般离子性表面活性剂大多是 1-1 型电解质，上式即可写为

$$\frac{2\pi\sigma^2}{DkT} = n_+\left(\exp\frac{-e\psi_0}{kT}-1\right)+n_-\left(\exp\frac{e\psi_0}{kT}-1\right) \quad (4.39a)$$

以负离子表面活性剂为例，ψ_0 为负值，且胶团“表面”电荷密度大(ψ_0 值较大)，$z_i e\psi_0 \gg kT$，上式即化为

$$\frac{2\pi\sigma^2}{DkT} = n_i\exp\frac{e\psi_0}{kT} = \frac{N_0 C_i'}{1000}\exp\frac{e\psi_0}{kT} \qquad (n_i = n_+ = n_-)$$

$$(4.39b)$$

显然，式（4.39）亦适用于正离子表面活性剂。式中之n_i为每毫升溶液中的反离子数，C_i'为反离子的体积摩尔浓度。于是得

$$\ln\frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kTC_i'}=e\psi_0\,kT \tag{4.40}$$

即

$$e\psi_0=kT\left(\ln\frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kF}-\ln C_i'\right) \tag{4.41}$$

此式表示把一个表面活性离子从溶液内迁移至胶团状态所需的电功。实际上，胶团必然或多或少带有一些反离子，从而有部分电性被中和。假设K_0为与反离子结合度有关的一经验常数，则有效电功为$K_0e\psi_0$。于是，胶团形成时每个表面活性离子的电能为

$$E_{el}=K_0kT\left(\ln\frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kT}-\ln C_i'\right) \tag{4.42}$$

将此值代入（4.32），即得

$$\ln C_i=A_1-\frac{m_i\omega}{kT}+K_0\left(\ln\frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kT}-\ln C_i'\right) \tag{4.43}$$

亦可写为

$$\ln C_i=-\frac{m_i\omega}{kT}-K_0\ln C_i'+A \tag{4.44}$$

此式为讨论胶团形成浓度(cmc)与其它参数关系的基本公式，式中

$$A=A_1+K_0\ln(2000\pi\sigma^2/DN_0kT)$$

此公式亦可由式（4.28）用另一方法得到。

$$\mu_s^0+RT\ln C_i=\mu_m^0 \tag{4.45}$$

在此，采用相分离模型，将胶团视为与溶液不同的另一液相——与烷烃相似的纯液相。另外，与前述条件相同，设溶液很稀，为理想溶液，浓度C_i与活度接近。

对于表面活性剂（特别是直链非极性基和离子型的），可考虑

自 μ_i^0 与 μ_m^0 中分出内聚能与电功，即

$$RT\ln C_i=(\mu_m^{0\prime}-\mu_i^{0\prime})-m_iN_0\omega+N_0e\psi_0 \tag{4.46}$$

在此，$\mu_m^{0\prime}$ 及 $\mu_i^{0\prime}$ 即与链长和电荷无关。于是

$$\ln C_i=(\mu_m^{0\prime}-\mu_i^{0\prime})/RT-m_i\omega/kT+e\psi_0/kT \tag{4.47}$$

与前述处理相似，若有效电功为 $K_0e\psi_0$，则得

$$\ln C_i=-\frac{m_i\omega}{kT}-K_0\ln C_i'+\left(\frac{\mu_m^{0\prime}-\mu_i^{0\prime}}{RT}+K_0\ln\frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kT}\right)$$

或

$$\ln C_i=-m_i\omega/kT-K_0\ln C_i'+A \tag{4.48}$$

此即式（4.44）。

对于比较普遍的情况，即溶液中不只是一种表面活性剂，而是有多种表面活性剂，并且有无机盐存在时，则有下述关系

$$\mu_i^0+RT\ln C_Tx_i=\mu_{i\,m}^0+RT\ln x_{i_m} \tag{4.49}$$

式中，μ_i^0 为第 i 种表面活性剂在水溶液中的标准化学势，C_T 为总浓度，x_i 为第 i 种表面活性剂在所有表面活性剂中的摩尔分数，C_Tx_i 即为此 i 组分在溶液中与胶团平衡时的浓度，x_{i_m} 则为此 i 组分在胶团中的摩尔分数。此式在假设溶液为理想溶液，胶团为理想混合胶团，即把各种表面活性剂组成的胶团看作是完美溶液时适用。与式（4.45）相似，此式可写为

$$RT\ln C_Tx_i=(\mu_{i\,m}^{0\prime}-\mu_i^{0\prime})+RT\ln x_{i_m}-m_iN_0\omega+N_0e\psi_0$$

或

$$\ln C_Tx_i=(\mu_{i\,m}^{0\prime}-\mu_i^{0\prime})/RT+\ln x_{i_m}-m_i\omega/RT+e\psi_0/kT$$

与前相同，如有效电功为 $K_0e\psi_0$，则得

$$\ln C_Tx_i=-m_i\omega/kT-K_0\ln(C_T+C_s)+\ln x_{i_m}+A \tag{4.50}$$

与适用于单组分表面活性剂的式（4.44）相联系，并令式(4.44)中的 $C_i' = C_i + C_s$，其中 C_s 为外加无机盐（1-1型电解质）的浓度，即得

$$\ln \frac{C_i x_{i_m}}{C_T x_i} = \ln\left(\frac{C_T + C_s}{C_i + C_s}\right)^{K_0} \tag{4.51}$$

或

$$\frac{x_{i_m}}{x_i} = \frac{C_T(C_T + C_s)^{K_0}}{C_i(C_i + C_s)^{K_0}} \tag{4.52}$$

式中，x_{i_m}/x_i 为第 i 种表面活性剂在混合胶团中的摩尔分数与在混合溶液中的（混合物）摩尔分数之比值。式（4.52）可化为

$$x_{i_m} = x_i C_T(C_T + C_s)^{K_0}/C_i(C_i + C_s)^{K_0} \tag{4.53}$$

但 $\sum x_{i_m} = 1$，故得

$$\frac{1}{C_T(C_T + C_s)^{K_0}} = \sum \frac{x_i}{C_i(C_i + C_s)^{K_0}} \tag{4.54}$$

应用此式，即可自单一表面活性剂的 cmc（临界胶团浓度，即式中的 C_i），计算混合表面活性剂的 cmc （即式中的 C_T）。

由式（4.53）及 $\sum x_i = 1$ 的关系，则得

$$C_T(C_T + C_s)^{K_0} = \sum x_{i_m} C_i(C_i + C_s)^{K_0} \tag{4.55}$$

当溶液中无外加无机盐(即 $C_s = 0$)时，式（4.54)及(4.55)化为

$$\frac{1}{C_T^{(1+K_0)}} = \sum \frac{x_i}{C_i^{(1+K_0)}} \tag{4.56}$$

及

$$C_T^{(1+K_0)} = \sum x_{i_m} C_i^{(1+K_0)} \tag{4.57}$$

当溶液中所加的无机盐过量（即 $C_s \gg C_T$，C_i）或表面活性

剂为非离子性（即 $K_g=0$）时，则式（4.54）及（4.55）化为

$$1/C_T=\sum x_i/C_i \tag{4.58}$$

及

$$C_T=\sum x_{im}C_i \tag{4.59}$$

此公式适用于非离子表面活性剂混合物，也适用于有过量无机盐存在的离子性表面活性剂混合物。

4.3 胶团的结构

表面活性剂在溶液中往往形成一种缔合胶体，即在一定浓度以上许多分子缔合成胶团。胶团的大小与一般胶体(例如金溶胶)相似。在溶液中，胶团与分子或离子处于平衡状态。但是，至今尚未完全解决胶团的细致构造的问题。深入细致地了解胶团结构是相当重要的。因为自胶团的结构可以进一步认识胶团的特性，加溶作用的机理以及加溶物的分子状态等。此外，精确了解胶团结构，对于一些有关的界面与胶体体系，如单分子膜，双层脂膜(BLM)以及其它界面膜的清楚认识，都是有益的。

下面对胶团各部分结构进行一些分析、讨论。

(1)胶团内核

三十年代中期，Hartley 即已提出胶团并非晶态结构，而具有一个与液体相似的内核[16]。认为胶团内部是液态的根据是：胶团与单体之间的平衡非常快，同时胶团对于不同结构的增水分子都具有良好的溶解能力。胶团的热容[17]和压缩性[18]与液烃相似，这是胶团内核为液态的进一步证明。此外，表面活性剂溶液的偏摩尔体积的测定还表明，胶团内核中的碳氢链比一般液态的碳氢链还要松散一些[19]。这更加说明了胶团内核的液态性质。

也有一些研究提出胶团内部具有部分固体性质[20]。图 4.17表示出表面活性剂随链长变化的不规则性。三个偶碳数表面活性剂

的cmc完全符合下列公式：

$$\lg cmc = 2.932 - 0.5085n$$

（n为碳氢链的碳原子数）。但奇碳数的烷基硫酸钠的cmc则显示出一定偏差。直链碳氢链化合物在晶态时往往表现出此种奇-偶效应（例如，脂肪酸的熔点随碳原子数变化的规律，奇碳数者与偶碳数者不同）。因此，有关cmc的上述研究结果，仅提供了胶团内核具有晶体性质，并不能作为推翻胶团内核为液态的论据。

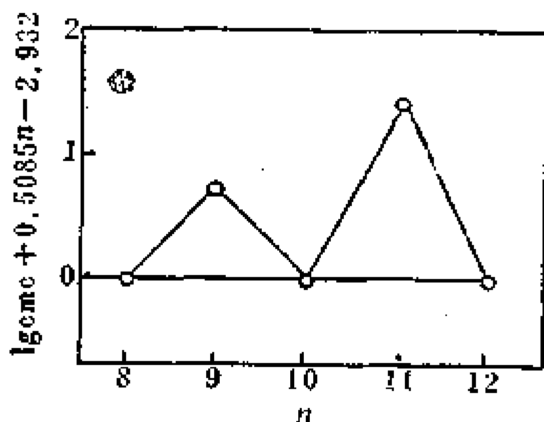


图4.17 不同链长的烷基硫酸钠在恒定的Na^+浓度（0.300M）时，对于适合偶碳原子数化合物公式的偏差

（2）胶团内核中的渗入水　相当多的证据说明，表面活性剂邻近极性基的CH_2基与远离极性基者不同——其周围仍然有形成结构的水分子存在。这就是说，此种CH_2基并未加入液态的碳氢链胶团内核中，而是作为非液态胶团外壳的一部分。从表面活性分子（或离子）在胶团中的定向排列情况来看，这是可以理解的。第一，分子作垂直于胶团"表面"的定向排列，从几何因素考虑，接近表面的碳氢基团不可能排列紧密，因而就有水分子渗入的可能性；第二，极性基团必然结合相当量的水（水化水），其水化作用有利于水分子渗入邻近的CH_2基周围。

对一些氟表面活性剂的核磁共振研究，发现各个碳原子上氟原子的化学位移不同，即说明各碳原子周围环境不同：邻近极性基的碳原子(α-CF_2)的有机性最差(即周围有较多水分子存在)，而离极性基最远的碳原子（ω-CF_3）的有机性最强[21]（周围是非极性物质，在此即碳氟链，在胶团的中心——胶团内核中）。由此推论：水可以渗入胶团内核；至少，在接近极性基的碳原子附近有一定量的渗入水，使得与极性基连接的CH_2基和内部的CH_2

基不同，不再具有非晶性的、液态的性质。

十二烷基硫酸钠的水解动力学实验[22]表明，胶团的形成并不影响水解速度，而十二烷基硫酸钠的水解速度是和水与α-碳原子的作用直接有关的。所以，这个实验现象意味着：在胶团内部，水的活度或水化力，至少在α-碳原子附近与单体相似。也就是说，至少是α-CH_2基团为水所“湿”——水分子渗入到胶团内核的α-CH_2基团附近。

（3）胶团-水“界面”

此处所说的“界面”并非一般宏观的界面，而是指胶团与单体水溶液之间的一层区域。当然，若把胶团看成是与水溶液不同的一相（胶团形成的相分离模型），则胶团与水间就有一界面。以下对此胶团-单体水溶液之间的一层区域即以界面或胶团表面相称，不再加引号。

这一层区域包括极性基。对于离子性表面活性剂，此界面由胶团双电层的最内层（Stern层）所组成。这就是说，胶团-水界面不仅有表面活性剂的极性头（离子性表面活性剂则为连接碳氢尾巴的极性离子，例如RSO_4Na的$-SO_4^-$，$RN(CH_3)_3Cl$中的$-N^+(CH_3)_3$及$RCOONa$的$-COO^-$等），还固定有一部分结合的反离子（如Na^+或Cl^-等）。应用电导或其它方法，可测得胶团表面上反离子的结合度[23]。一般离子性表面活性剂胶团的反离子结合度往往超过一半，有的甚至在百分之九十以上。结合的反离子中，有些插入胶团的表面活性剂极性头之间。同时，表面活性剂单体的分子热运动还会引起胶团表面波动。所以，胶团-水界面不是一个光滑的面，而是一个“粗糙”不平的面[24]。胶团表面的此种波动运动可以形象地称之为似阿米巴变形虫的运动。而胶团就像阿米巴变形虫一样，表面在不断地变化着。

离子胶团表面既然有表面活性离子及结合的反离子（无机离子），也就有离子的水化水，所以胶团表面也包括水化层。根据一些溶液粘度数据的估算，离子胶团表面水化层的水量尚不足以铺

满一单分子层，而与按离子水合数计算出来的数值比较符合[25]。此外，一些实验结果表明，胶团-水界面区域的有效介电常数(约40)，介于石蜡烃的介电常数（约2）与纯水的介电常数（约80）之间[25]。界面区域的这些特性数据，对于了解某些化合物分子或分子的一部分在此区域中的反应（如胶团催化），以及胶团双电层的性质，是相当重要的。

聚氧乙烯化的非离子表面活性剂，其胶团表面结构与离子性者有所不同，除有相似的液态内核以外，表面是一层相当厚的聚氧乙烯"外壳"，此"外壳"可包括大量的水化水（水分子与聚氧乙烯链的醚键结合）。从分子热运动的固有性质考虑，此种胶团表面亦是粗糙不平的。

（4）扩散双电层部分

对于离子胶团，为维持整个体系的电中性，在胶团-水界面之外，还有一扩散双电层作为胶团的一部分。此部分与胶团的电动现象密切相关，其厚度是以Debye长度 $1/\kappa$ 表示的。与一般胶体的情况相似，扩散双电层的厚度随溶液中离子强度的增加而减少。详细情况不在此讨论。

非离子胶团不存在扩散双电层。对于某些由正、负表面活性离子以等

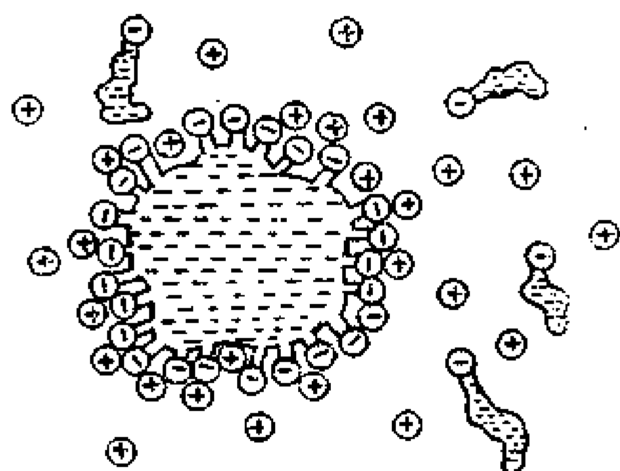


图4.18 水溶液中的离子胶团结构示意

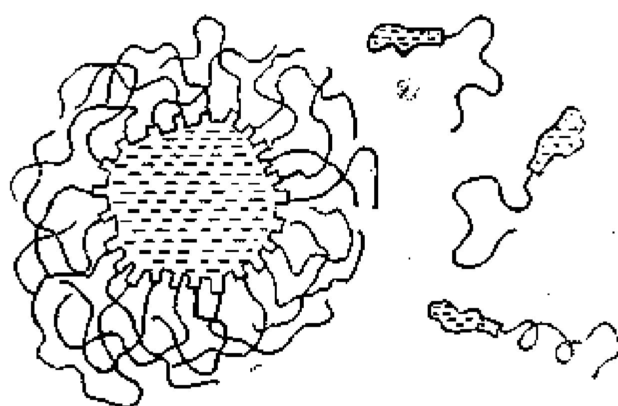


图4.19 水溶液中聚氧乙烯化的非离子胶团的结构示意

完离子比构成的混合胶团，由于胶团表面上电性自行中和，故基本无静电荷，扩散双电层也将不存在[26]。

(5)结语

从胶团的上述四部分结构的叙述，可以得出胶团结构的总图象。图4.18及图4.19分别为水溶液中的离子胶团和非离子胶团的结构图象。在较稀的水溶液中(>cmc)，胶团基本上呈球形(胶团的各种形状将在下节中讨论)，有一与液烃相似的内核，内核外部即为与极性基相连或接近的少数CH_2基，这些CH_2基周围有渗入水，与内核中的CH_2基不同，不再具有液态的性质。在外面紧接此层的是由极性头构成的胶团表面。离子胶团的表面是由极性头离子、与极性头结合的反离子及水化水共同组成的双电层的固定层（Stern层）构成，其表面粗糙不平，变化不定，有如变形虫。在此界面区域之外，离子胶团有一反离子扩散层，即双电层外面的扩散层部分，由未与胶团极性头离子结合的其余反离子组成。非离子胶团（以聚氧乙烯基为极性头的非离子表面活性剂形成的胶团)，其表面（亦即外壳）则由聚氧乙烯基及与醚键氧原子相结合的水构成，没有双电层结构，其厚度往往超过内核尺寸。

在非水的烃类介质中，胶团亦有相似结构，但情形相反：极性头构成内核，憎水基与烃则构成外壳。在非水溶液中，缔合成胶团的表面活性剂分子往往由于极性头较小，其缔合数也相应较小（详见4.8节)。

4.4 胶团的形状与大小

在上节中讨论胶团的结构时，未明确提出胶团的形状与大小。在胶团的示意图中，把胶团的形状描绘成近乎球状。根据多年来的研究，一般认为，在浓度不很大，而且没有其它添加剂及加溶物的溶液中(超过cmc不多)，胶团大多呈球状[23,27]。Hartley[16]最先提出胶团是球状的、大小一定，并且只有一种形状和

类型。光散射方法对胶团的研究，也证实在cmc以上的一段浓度范围内，胶团是对称的（即球状），而且胶团的缔合度不变。例如，对$C_{12}H_{25}SO_4Na$水溶液的研究表明，在cmc时，胶团的聚集数为73，并且在溶液浓度增加以后依然保持不变[28]。然而，在有些情形中，胶团的形状则是不对称的[29]，或是自几何方面考虑，胶团呈扁圆状，甚至盘状[30]。

在十倍于cmc或更大的浓溶液中，胶团一般是非球状的。Debye根据光散射实验结果，提出了棒状胶团（图4.20）的模型。这种模型使大量的表面活性剂分子碳氢链与水接触的面积缩小，有更高的热力学稳定性。表面活性剂的亲水基构成棒状胶团的表面，内核由憎水基构成。在某些表面活性剂溶液（甚至是稀溶液）中，这种

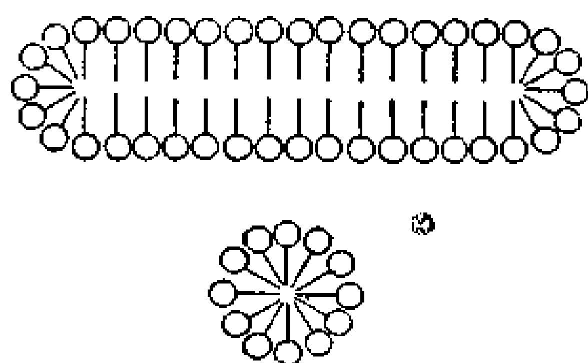


图4.20 棒状胶团

棒状胶团还有一定的柔顺性，就像蚯蚓一样地运动[31-33]。随着溶液浓度不断增加，棒状胶团聚集成束，周围是溶剂[34]。当浓度更大时，就形成巨大的层状胶团。水溶液中若有无机盐存在，即使表面活性剂的浓度不大，胶团的形状也总是不对称的（非球状），常是棒状的。若在表面活性剂浓水溶液中加入适量的油（非极性液），则可能形成微乳状液，形成与上述结构相反的"反胶团"。图4.21[35]表示出表面活性剂溶液中的结构形成过程，由此可清楚地了解一般胶团形状随浓度变化的大致情况。胶团的形状与胶团的大小有着密切的关系。胶团大小的量度是胶团聚集数，即缔合成胶团的表面活性剂分子（或离子）数。目前，已积累了相当数量的胶团聚集数的数据并了解了影响聚集数的一些因素。一般常用光散射法[29]测量胶团聚集数。与测定高分子物质分子量的方法相似，首先用光散射法测出胶团的"分子量"——胶团

量，再除以表面活性剂单体的分子量，即得到胶团的聚集数。其它方法，如扩散-粘度法[36,37]，超离心法[38,39]等，亦可用以测定胶团的聚集数。一些表面活性剂的胶团聚集数列于表 4.2 中。自表中所列数据，可以归纳出下面一些规律。

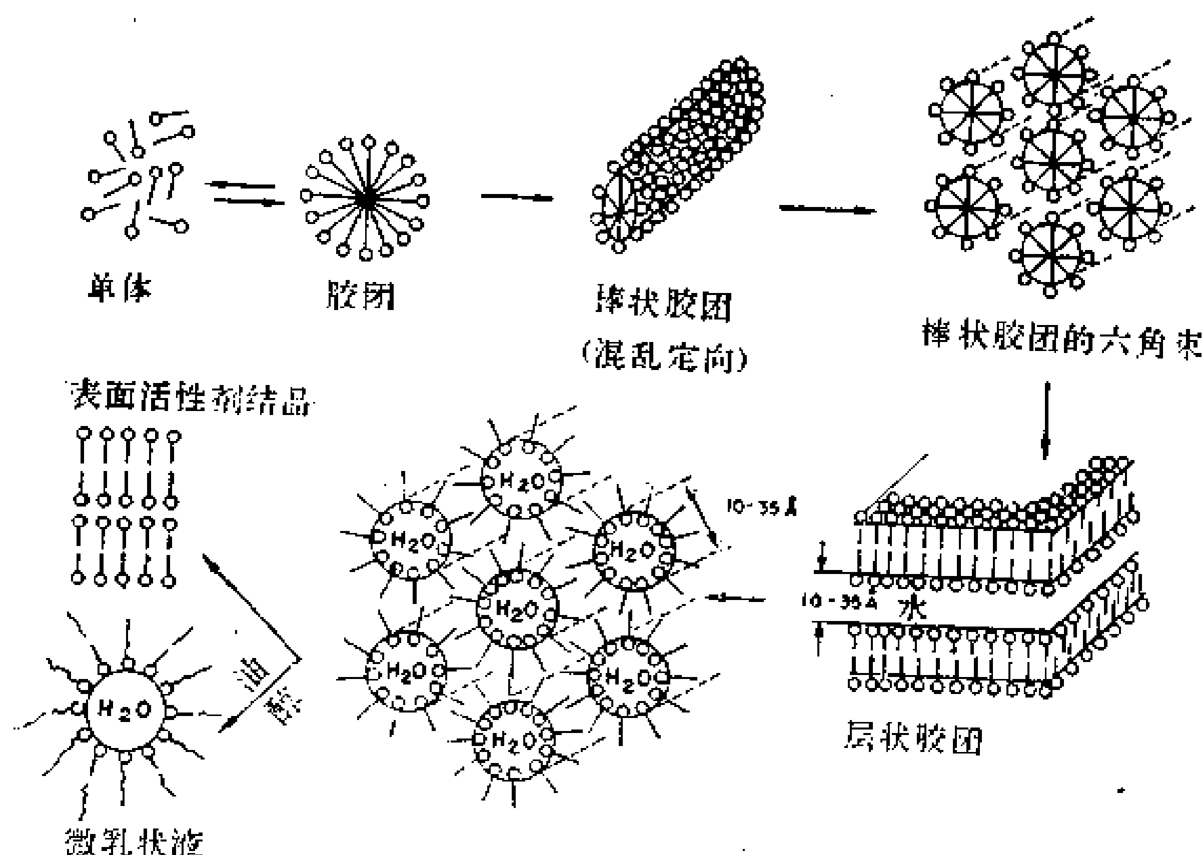


图4.21 表面活性剂溶液中的结构形成

表面活性剂的亲油基团碳原子数增加时，在水介质中的胶团聚集数就相应增加，特别是非离子表面活性剂，增加的趋势更大。这是因为非离子表面活性剂极性头的极性（亲水性），一般比离子表面活性剂极性头的极性要小得多，所以增、减一个碳原子所引起的变化就大得多。

对于非离子表面活性剂，还有一个聚氧乙烯链长变化而引起性质变化的问题。若聚氧乙烯链长增加，而碳氢链长不变时，则表面活性剂的胶团聚集数减小。

表4.2 一些表面活性剂的胶团聚集数

表面活性剂	介质	温度(℃)	胶团聚集数	方法*	参考文献
$C_8H_{17}SO_3Na$	H_2O	23	25	ls	[40]
$C_{10}H_{21}SO_3Na$	H_2O	30	40	ls	[40]
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	H_2O	40	54	ls	[40]
$C_{14}H_{29}SO_3Na$	H_2O	60	80	ls	[40]
$C_8H_{17}SO_4Na$	H_2O	室温	20	ls	[41]
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	H_2O	室温	50	ls	[41]
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	H_2O	23	50	ls	[40]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	—	62	ls	[28]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	23	71	ls	[40]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	25	80	EM	[24]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	25	89	D	[36]
$(C_8H_{17}SO_3)_2Mg$	H_2O	23	51	ls	[40]
$(C_{10}H_{21}SO_3)_2Mg$	H_2O	60	103	ls	[40]
$(C_{12}H_{25}SO_3)_2Mg$	H_2O	00	107	ls	[40]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.01N)$	25	89	EM	[24]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.03N)$	25	100	EM	[36]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.05N)$	25	105	EM	[36]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.1N)$	25	112	EM	[36]
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	H_2O	—	36.4	ls	[42]
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	H_2O	—	50	ls	[42, 40]

(续)

表面活性剂	介质	温度(℃)	胶团聚集数	方法*	参考文献
$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	H_2O	—	75	ls	[42]
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	H_2O	—	55.5	ls	[42]
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	NaCl(0.0157*N*)	—	92	ls	[42]
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	NaCl(0.0460*N*)	—	142	ls	[42]
$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	NaCl(0.0175*N*)	~31	95	ls	[43]
$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	NaCl(0.0584*N*)	~31	117	ls	[43]
$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	NaCl(0.438*N*)	~31	135±1	ls	[43]
$C_{11}H_{23}COONa$	KBr(0.013*N*)	—	56	ls	[42]
$C_{11}H_{23}COOK$	H_2O	室温	50	ls	[41]
$C_{11}H_{23}COOK$	KBr(0.8*N*)				
$C_{11}H_{23}COOK$	K_2CO_3(0.1*N*)	—	110	DV	[37]
$C_{11}H_{23}COOK$	KBr(1.6*N*)	—	360	DV	[37]
$C_{11}H_{23}COOK$	K_2CO_3(0.1*N*)				
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	15	140	ls	[44]
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	25	400	ls	[44]
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	35	1400	ls	[44]
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	45	4000	ls	[44]
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$**	H_2O	25	123	ls	[45]
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$**	H_2O	25	81	ls	[45]
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{18}H$**	H_2O	25	51	ls	[45]

(续)

表面活性剂	介质	温度(℃)	胶团聚集数	方法*	参考文献
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{23}H$**	H_2O	25	40	ls	[45]
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	18	30	ls	[44]
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	30	41	ls	[44]
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	40	51	ls	[44]
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	60	210	ls	[44]
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	35	260	ls	[44]
$C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	35	7500	ls	[44]
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	34	16600	ls	[44]
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	25	2430	ls	[46]
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_7H$	H_2O	25	594	ls	[46]
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_9H$	H_2O	25	219	ls	[46]
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{12}H$	H_2O	25	152	ls	[46]
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{21}H$	H_2O*	25	70	ls	[46]
C_9H_{19}—⌬—$O(C_2H_4O)_{10}H$***	H_2O	25	276	ls	[47]
C_9H_{19}—⌬—$O(C_2H_4O)_{15}H$***	H_2O	25	80	ls	[47]
C_9H_{19}—⌬—$O(C_2H_4O)_{20}H$***	H_2O	25	62	ls	[47]
C_9H_{19}—⌬—$O(C_2H_4O)_{30}H$***	H_2O	25	44	ls	[47]
C_9H_{19}—⌬—$O(C_2H_4O)_{50}H$***	H_2O	25	20	ls	[47]
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O	30	83	ls	[48]
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+2.3%正癸烷	30	90	ls	[48]

(续)

表面活性剂	介质	温度(℃)	胶团聚集数	方法*	参考文献
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+4.9%正癸烷	30	105	ls	[48]
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+3.4%正癸醇	30	89	ls	[48]
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+8.5%正癸醇	30	109	ls	[48]
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+16.6%正癸醇	30	351	ls	[48]
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{11}CH_3$	H_2O	30	65	ls	[48]
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{12}CH_3$	H_2O	29	53	ls	[48]
$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	H_2O	21	24	ls	[49]
$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	H_2O	21	31	ls	[49]
$C_5H_{11}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	C_6H_6	—	42	ls	[50]
$C_{11}H_{23}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	C_6H_6	—	73	ls	[50]
$C_{13}H_{27}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	C_6H_6	—	86	ls	[50]
$C_{15}H_{31}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	C_6H_6	—	15	ls	[50]
$C_{17}H_{35}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	C_6H_6	—	11	ls	[50]
n-$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_2H$	C_6H_6	—	34	ls	[51]
n-$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_6H$	C_6H_6	—	99	ls	[51]
n-$C_8H_{17}N^+H_3\cdot C_2H_5COO^-$	C_6H_6	30	5±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}N^+H_3\cdot C_3H_7COO^-$	C_6H_6	30	3±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}N^+H_3\cdot C_5H_{11}COO^-$	C_6H_6	30	3±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}N^+H_3\cdot C_8H_{17}COO^-$	C_6H_6	30	3±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}N^+H_3\cdot C_{11}H_{23}COO^-$	C_6H_6	30	7±1	NMR	[52]

(续)

表面活性剂	介质	温度(℃)	胶团聚集数	方法*	参考文献
n-$C_6H_{13}N^+H_3 \cdot C_{13}H_{27}COO^-$	C_6H_6	30	3±1	NMR	[52]
n-$C_4H_9N^+H_3 \cdot C_2H_5COO^-$	CCl_4	33	3	NMR	[53]**
n-$C_6H_{13}N^+H_3 \cdot C_2H_5COO^-$	CCl_4	33	7	NMR	[53]
n-$C_8H_{17}N^+H_3 \cdot C_2H_5COO^-$	CCl_4	33	5	NMR	[53]
n-$C_{10}H_{21}N^+H_3 \cdot C_2H_5COO^-$	CCl_4	33	4	NMR	[53]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.1N)	17	106	ls	[48]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.1N)	18	105	ls	[48]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.1N)	20	101	ls	[48]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.1N)	30	88	ls	[48]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.1N)	50.2	78	ls	[48]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.1N)	69.8	68	ls	[48]

* ls:光散射；EM:电泳；D:扩散；DV:扩散-粘度；NMR:核磁共振。

** 商品。

*** 提纯商品。

上述情况实际说明了一个普遍规律：在水介质中，表面活性剂与溶剂之间的不相似性越大，则聚集数越大。于是在水溶液中，当表面活性剂的亲水性变弱时（即碳氢链长增加或聚氧乙烯链长减小），胶团聚集数就大为增加。在有些情形中，如以二甲基硅氧烷为憎水基的表面活性剂，在水溶液中胶团聚集数就很小(<5)，这大概是由于亲水性的氧原子分布于憎水的二甲基硅氧烷链中之故[54]。

在离子表面活性剂溶液中加入无机盐时，胶团聚集数往往随浓度而增。这是因为电解质的加入使胶团的双电层压缩，减少了表面活性剂离子头之间的相互排斥作用，从而使得更多的表面活性离子进入胶团中而体系的自由能却不致增加。加入无机盐对于非离子表面活性剂的影响不大，而且往往既可能增加聚集数，又可能减少聚集数，影响的机理尚不甚清楚。

若在溶液中加入极性或非极性有机物质，则在表面活性剂的cmc以上会发生加溶作用，不易溶的极性或非极性有机物将溶于胶团中。加溶作用一般会使胶团胀大，从而增加胶团聚集数，直致有机物的加溶极限到达为止。表中列出的$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$，当其中含有少量$n$-$C_{10}H_{22}$及$n$-$C_{10}H_{21}OH$时，在水溶液中的胶团聚集数就有明显的增加。

温度增加对于离子性表面活性剂在水溶液中的聚集数没有太大影响。例如，在0.1N NaCl溶液中的$C_{12}H_{25}SO_4Na$，其胶团聚集数自30℃时的88减小至69.5℃时的68。然而，温度升高却总是使非离子表面活性剂的聚集数增加，而且往往增加很多，特别是接近表面活性剂溶液的浊点时。例如，$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$水溶液的聚集数，15℃时为140；温度升至45℃时，聚集数剧增，高达4000。

表面活性剂在非水溶液中的胶团聚集数，研究得较少，而且由于非水溶剂品种很多，性质各异，情况较为复杂，表面活性剂结构与聚集数之间的关系目前尚不清楚。非水溶液中的胶团聚集

数一般较小。非水溶液中加入少量水时，如同在水溶液中加入少量有机液体一样，往往使胶团聚集数增加。例如，二（2-乙基己基）琥珀酸脂磺酸钠在十二烷中的聚集数是32，而在含水重量比为1:0.5及1:1时，聚集数分别增至90及350(30℃)[55]。

4.5　表面活性剂的化学结构与临界胶团浓度

临界胶团浓度(cmc)可以作为表面活性剂的表面活性的一种量度。因为cmc越小，则表示此种表面活性剂形成胶团所需浓度越低，达到表面（界面）饱和吸附的浓度就越低。因而，改变表面（界面）性质，起到润湿、乳化、加溶、起泡等作用所需的浓度也越低。此外，临界胶团浓度还是表面活性剂溶液性质发生显著变化的一个“分水岭”。因此，过去表面活性剂的大量研究工作都与各种体系中的cmc测定有关，其中很多工作是关于影响临界胶团浓度因素的研究。现在已积累大量表面活性剂cmc的数据，表4.3中列出一些简单、常见的表面活性剂的cmc，其它一些结构较特殊的表面活性剂的cmc，则在下面讨论有关问题时列出。本节着重讨论影响表面活性剂cmc的内在因素——表面活性剂的化学结构。其它一些影响因素，如外加无机盐、有机添加剂以及其它表面活性剂的影响，将在另外一章中，联系其它表面活性剂溶液性质予以阐述。

(1)表面活性剂的碳氢链长

在水溶液中，离子性表面活性剂碳氢链的碳原子数在8到16范围内，cmc随碳原子数变化呈现一定的规律，即在同系物中，一般碳原子数增加一个时，cmc下降约一半。对于非离子表面活性剂，则增加憎水基碳原子数引起cmc下降的程度更大，一般每增加两个碳原子，cmc下降至十分之一(参考表4.3中序号43--47)。此种规律可以用下述经验公式表示。

表4.3 一些表面活性剂的临界胶团浓度

序号	化合物	温度(℃)	cmc(M)	参考文献
1	$C_{11}H_{23}COONa$	25	2.6×10^{-2}	[56]
2	$C_{12}H_{25}COOK$	25	1.25×10^{-2}	[57]
3	$C_{15}H_{31}COOK$	50	2.2×10^{-3}	[56]
4	$C_{17}H_{35}COOK$	55	4.5×10^{-4}	[56]
5	$C_{17}H_{33}COOK$（油酸钾）	50	1.2×10^{-3}	[56]
6	松香酸钾	25	1.2×10^{-2}	[56]
7	$C_8H_{17}SO_4Na$	40	1.4×10^{-1}	[59]
8	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	40	3.3×10^{-2}	[59]
9	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	40	8.7×10^{-3}	[59]
10	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	40	2.4×10^{-3}	[59]
11	$C_{15}H_{31}SO_4Na$	40	1.2×10^{-3}	[60]
12	$C_{16}H_{33}SO_4Na$	40	5.8×10^{-4}	[59]
13	$C_8H_{17}SO_3Na$	40	1.6×10^{-1}	[58]
14	$C_{10}H_{21}SO_3Na$	40	4.1×10^{-2}	[58]
15	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	40	9.7×10^{-3}	[61]
16	$C_{14}H_{29}SO_3Na$	40	2.5×10^{-3}	[58]
17	$C_{16}H_{33}SO_3Na$	50	7×10^{-4}	[58]
18	p-n-$C_6H_{13}C_6H_4SO_3Na$	75	3.7×10^{-2}	[62]
19	p-n-$C_7H_{15}C_6H_4SO_3Na$	75	2.1×10^{-2}	[62]
20	p-n-$C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$	35	1.5×10^{-2}	[62]
21	p-n-$C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3Na$	50	3.1×10^{-3}	[62]
22	p-n-$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	60	1.2×10^{-3}	[62]
23	p-n-$C_{14}H_{29}C_6H_4SO_3Na$	75	6.6×10^{-4}	[62]
24	$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$	30	1.4×10^{-2}	[56]
25	$C_{16}H_{33}NH_2\cdot HCl$	55	8.5×10^{-4}	[58]
26	$C_{18}H_{37}NH_2\cdot HCl$	60	5.5×10^{-4}	[63]
27	$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$	25	2.6×10^{-1}	[26]
28	$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	25	6.8×10^{-2}	[58]
29	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	25	1.6×10^{-2}	[58]
30	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	30	2.1×10^{-3}	[64]
31	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	25	9.2×10^{-4}	[65]
32	$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Cl$	25	1.5×10^{-2}	[66]

(续)

序号	化合物	温度(℃)	cmc(M)	参考文献
33	$C_{14}H_{29}(NC_5H_5)Br$	30	2.6×10^{-3}	[64]
34	$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	25	9.0×10^{-4}	[67]
35	$C_{18}H_{37}(NC_5H_5)Cl$	25	2.4×10^{-4}	[68]
36	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	27	2.5×10^{-1}	[49]
37	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	9.7×10^{-2}	[49]
38	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	60	8.6×10^{-2}	[49]
39	$C_{10}H_{21}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	1.3×10^{-2}	[49]
40	$C_{12}H_{25}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	1.3×10^{-3}	[49]
41	$C_6H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	20	7.4×10^{-2}	[69]
42	$C_6H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	40	5.2×10^{-2}	[69]
43	$C_8H_{17}(OC_2H_4)_6OH$	—	9.9×10^{-3}	[70]
44	$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_6OH$	—	9×10^{-4}	[70]
45	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	—	8.7×10^{-5}	[70]
46	$C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_6OH$	—	1.0×10^{-5}	[70]
47	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_6OH$	—	1×10^{-6}	[70]
48	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH^*$	25	4×10^{-5}	[71]
49	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH^*$	25	5×10^{-5}	[71]
50	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$	—	1×10^{-4}	[70]
51	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$	—	1.4×10^{-4}	[70]
52	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{14}OH$	25	5.5×10^{-5}	[71]
53	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$	25	6.0×10^{-5}	[71]
54	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{31}OH$	25	8.0×10^{-5}	[71]
55	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_7OH$	25	1.7×10^{-6}	[72]
56	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_9OH$	25	2.1×10^{-6}	[72]
57	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{12}OH$	25	2.3×10^{-6}	[72]
58	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{15}OH$	25	3.1×10^{-6}	[72]
59	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{21}OH$	25	3.9×10^{-6}	[72]
60	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_2H$	25	1.3×10^{-4}	[73]
61	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_3H$	25	9.7×10^{-5}	[73]
62	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_4H$	25	1.3×10^{-4}	[73]
63	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_5H$	25	1.5×10^{-4}	[73]
64	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_6H$	25	2.1×10^{-4}	[73]

序号	化合物	温度(℃)	cmc(M)	参考文献
65	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_7H$	25	2.5×10^{-4}	[73]
66	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_8H$	25	2.8×10^{-4}	[74]
67	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_9H$	25	3.0×13^{-4}	[74]
68	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	25	3.3×10^{-4}	[74]
69	$C_8H_{17}OCH(CHOH)_5$（辛基β-D-葡萄糖甙）	25	2.5×10^{-2}	[48]
70	$C_{10}H_{21}OCH(CHOH)_5$	25	2.2×10^{-3}	[48]
71	$C_{12}H_{25}OCH(CHOH)_5$	25	1.9×10^{-4}	[48]
72	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_2(OC_2H_4)_{9.9}OH$	20	4.7×10^{-2}	[75]
73	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_3(OC_2H_4)_{9.1}OH$	20	3.2×10^{-2}	[75]
74	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_4(OC_2H_4)_{9.9}OH$	20	1.9×10^{-2}	[75]
75	$C_7H_{15}[OCH_2CH(CH_3)]_3(OC_2H_4)_{9.7}OH$	20	1.1×10^{-2}	[75]
76	n-$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2O$	27	2.1×10^{-3}	[76]
77	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{9.5}H$**	25	$7.8—9.2\times10^{-5}$	[77]
78	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10.5}H$**	25	$7.5—9\times10^{-5}$	[77]
79	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$**	25	$1.1—1.3\times10^{-4}$	[77]
80	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{20}H$**	25	$1.35—1.75\times10^{-4}$	[77]
81	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{30}H$**	25	$2.5—3.0\times10^{-4}$	[77]
82	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{100}H$**	25	1.0×10^{-3}	[77]
83	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{7.0}CH_3$*	27	8.0×10^{-4}	[48]
84	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{10.3}CH_3$*	27	10.5×10^{-4}	[48]
85	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{11.9}CH_3$*	27	14.0×10^{-4}	[48]
86	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{16.0}CH_3$**	27	16.0×10^{-4}	[48]
87	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2—CH_2(C_2H_4O)_{8.2}CH_3$	25	5.6×10^{-5}	[78]
88	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2—CH_2(C_2H_4O)_{12.8}CH_3$	25	2.0×10^{-5}	[78]
89	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2—CH_2(C_2H_4O)_{17.3}CH_3$	25	1.5×10^{-5}	[78]
90	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_9Si(CH_3)_2—CH_2(C_2H_4O)_{17.3}CH_3$	25	5.0×10^{-5}	[78]

* 氧乙烯数为平均值，产品经分子蒸馏提纯。

** 商品未经分子蒸馏提纯。

对于一同系物系列而言，cmc 随碳氢链长的变化，可用下式表示

$$\lg \text{cmc} = A - Bm \tag{4.60}$$

式中，A 与 B 均为经验常数，m 为碳氢链的碳原子数。据此式得出一些表面活性剂的 A 及 B 值，列于表 4.4 中。从所列数据可以看出，1-1 型离子表面活性剂的 B 值在 0.3 附近，非离子型的 B 值则在 0.5 附近；A 值与表面活性剂的极性有关，其数值变化无明显规律。

表4.4　各种表面活性剂的 A、B 值

表　面　活　性　剂	温度(℃)	A	B	参考文献
C_mCOONa*	20	2.41	0.341	[23]
C_mCOOK	25	1.92	0.290	[28]
	45	2.03	0.292	[23]
C_mSO_3Na	40	1.59	0.294	[23]
	50	1.63	0.294	[23]
	60	1.42	0.28	[27]
C_mSO_4Na	45	1.42	0.265	[23]
C_mNH_3Cl	25	1.25	0.295	[23]
	45	1.79	0.296	[8]
$C_mN(CH_3)_3Br$	60	1.77	0.292	[8]
	25	1.72	0.300	[79]
$C_mO(C_2H_4O)_3H$	25	2.32	0.554	[23]
$C_mO(C_2H_4O)_6H$	25	1.81	0.488	[23]
烷基葡萄糖甙	25	2.64	0.53	[8]
$C_mN(CH_3)_2O$	27	3.3	0.5	[23]
2-正烷基苯磺酸钠	55	—	0.292	[8]
$C_mCH(COOK)_2$	25	1.54	0.220	[8]
$C_mCH(COOK)$-$CH(COOK)_2$	25	1.70	0.226	[8]
$C_m(NC_5H_5)Br$	30	1.72	0.31	[27]

* C_m 表示碳原子数为 m 的烷基。

当表面活性剂水溶液中无外加无机盐时，式(4.44)中的

$$C_i = C_i' = \text{cmc}$$

于是，式(4.44)可写为

$$\lg \text{cmc} = A - \frac{m_i \omega}{(1+K_0)2.303kT} \tag{4.61}$$

比较式(4.60)和(4.61)，得出

$$B = \frac{\omega}{(1+K_0)2.303kT} \tag{4.62}$$

对于非离子表面活性剂，则为

$$B = \frac{\omega}{2.303kT} \tag{4.63}$$

若采用 $B=0.50$ 此一数值，则 $\omega=1.15kT$。将此值代入式(4.62)中，采用 $B=0.30$ 这一数值，则 $K_0=0.67$。

在上述所有关系中，表面活性剂在水溶液中的cmc总是随着其憎水性增加而下降。

(2)碳氢链分支及极性基位置的影响

表4.5 二烷基琥珀酸酯磺酸钠[80]及氯化二烷基二甲基铵[81]的cmc

化合物	cmc (mol/l)
n-$C_4H_9OCOCH_2$ n-$C_4H_9OCOCHSO_3Na$	0.20
n-$C_5H_{11}OCOCH_2$ n-$C_5H_{11}OCOCHSO_3Na$	0.053
n-$C_6H_{13}OCOCH_2$ n-$C_6H_{13}OCOCHSO_3Na$	0.0124
n-$C_8H_{17}OCOCH_2$ n-$C_8H_{17}OCOCHSO_3Na$	0.00068

(续)

化　合　物	cmc (mol/l)
$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OCOCH_2$ $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OCOCH$ NaO_3S	0.0025
$(C_8H_{17})_2N(CH_3)_2Cl$	0.0266
$(C_{10}H_{21})_2N(CH_3)_2Cl$	0.0020
$(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2Cl$	0.00018
$(C_8H_{17})(C_{12}H_{25})N(CH_3)_2Cl$	0.0018

如将表4.5列出的有关表面活性剂的cmc数值与相同碳原子数（相同CH_2基团数目）的直链化合物的cmc相比较，则后者的cmc值要小得多。例如，二正丁基琥珀酸酯磺酸钠的cmc为

表4.6　链长和硫酸基位置不同的烷基硫酸钠的cmc(40℃)[59]

硫酸基位置(在碳氢链上)	碳氢链碳原子数	cmc(*M*)	硫酸基位置(在碳氢链上)	碳氢链碳原子数	cmc(*M*)
1	8	0.136	4	14	0.00615
	12	0.00865		16	0.00172
	14	0.00240		18	0.00045
	16	0.00058	5	14	0.00675
	18	0.000165		15	0.0034
2	8	0.180		19	0.00033
	10	0.0495	6	11	0.083
	13	0.00650		16	0.00235
	14	0.00330		18	0.00072
	15	0.00171	7	13	0.0193
	17	0.00049		14	0.00970
	18	0.00026	8	15	0.00665
3	11	0.0289		16	0.00425
	14	0.00430	9	17	0.00235
	15	0.00220	10	19	0.00094
			15	29	0.00008

0.20M，而 $C_{10}H_{21}SO_3Na$ 的cmc则要小得多，为 0.045M；对于 $(C_8H_{17})_2N(CH_3)_2Cl$，其 cmc 为 0.0266M，而 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$ 的 cmc 为0.0014M[8]。

关于极性基位置的影响，可自表 4.6 看出：硫酸基在碳氢链中的位置越靠近中间者 cmc 越大。以碳原子数为 14 的烷基硫酸钠为例，硫酸基在第一碳原子上者，cmc为0.00240M；而在第七个碳原子上者，则 cmc 为 0.00970M，相差近 4 倍。

表 4.5 及表 4.6 中列出的同系物的 cmc 数据，皆能符合经验公式

$$\lg \mathrm{cmc} = A - Bm$$

对于二正烷基琥珀酸酯磺酸钠，可求得 A 为 1.76，B 为0.307；对于 $R_2N(CH_3)_2Cl$，则 A 为 2.75，B 为 0.271；对于 R_2CHSO_4Na，A 为1.12，B 为 0.219。对于硫酸基位置在第四个碳原子上的化合物 $RCH(CH_2C_2H_5)SO_4Na$，A为1.47，B为0.266；在第五个碳原子的则A为 1.44，B 为 0.258。这些结果表明，当非极性基有分支结构或极性基处于碳氢链的较中间位置时，B 值即下降，这表示在胶团形成时每个 CH_2 基的自由能减少较小，非极性基团间的相互作用较弱。

表 4.7 列出憎水基碳原子数为16的，有不同分支的烷基硫酸钠的 cmc。由 cmc 数值的变化可明显看出碳氢链分支的影响。

(3)碳氢链中其它取代基的影响

在憎水基中除饱和碳氢链外还有其它基团时，必然影响表面活性剂的憎水性，从而影响其 cmc。例如，在憎水基中有苯基时(烷基苯磺酸钠即是此类)，一个苯基大约相当于 3.5 个CH_2 基，所以 p-n-$C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$ 虽有十四个碳原子，但却只相当于有 11.5 个碳原子的烷基磺酸钠，即 cmc 为 $1.5\times10^{-2}M$(参考表 4.3)。另外，与饱和化合物相比，碳氢链中有双键时，则有较高的 cmc。一个明显的例子是硬脂酸钾与油酸钾的对比：前者的 cmc 为 $4.5\times10^{-4}M$(55℃)，后者的 cmc 为 $1.2\times10^{-3}M$(50℃)。

在憎水基中引入极性基（如—O—或—OH 等），亦使 cmc 增大。此类表面活性剂的 cmc 列入表 4.8 中。

表4.7 有不同分支的十六烷基硫酸钠的cmc(40℃)[60]

化合物	介质	cmc(*M*)
$C_{13}H_{27}CHCH_2SO_4Na$（支链 CH_3）	H_2O	8.0×10^{-4}
$C_{12}H_{25}CHCH_2SO_4Na$（支链 C_2H_5）	H_2O	9.0×10^{-4}
$C_{11}H_{23}CHCH_2SO_4Na$（支链 C_3H_7）	H_2O	1.1×10^{-3}
$C_{10}H_{21}CHCH_2SO_4Na$（支链 C_4H_9）	H_2O	1.5×10^{-3}
$C_9H_{19}CHCH_2SO_4Na$（支链 C_5H_{11}）	H_2O	2×10^{-3}
$C_8H_{17}CHCH_2SO_4Na$（支链 C_6H_{13}）	H_2O	2.3×10^{-3}
$C_7H_{15}CHCH_2SO_4Na$（支链 C_7H_{15}）	H_2O	3×10^{-3}

表4.8 增加极性基团对 cmc 的影响

化合物	温度(℃)	cmc(*M*)	参考文献
9,10-二羟基硬脂酸钾	55	8×10^{-3}	[56]
蓖酸钾（18个C，含-羟基，-双键）	55	3.6×10^{-3}	[56]
$C_{12}H_{25}OC_2H_4SO_4Na$	50	4.8×10^{-3}	[82]
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2SO_4Na$	50	3.0×10^{-3}	[82]
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3SO_4Na$	50	2.0×10^{-3}	[82]
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4SO_4Na$	50	1.3×10^{-3}	[82]
$C_8H_{17}OOC(CH_2)_2SO_3Na$	30	4.6×10^{-2}	[83]
$C_{10}H_{21}OOC(CH_2)_2SO_3Na$	30	1.1×10^{-2}	[83]
$C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_2SO_3Na$	30	2.2×10^{-3}	[83]
$C_{14}H_{29}OOC(CH_2)_2SO_3Na$	40	9×10^{-4}	[83]

将表中所列有极性基团化合物的cmc与同碳原子数、同类型的表面活性剂的cmc相比较（参看表4.3），可看出加入极性基团后，cmc有不同程度的增加。

（4）碳氟链化合物

含碳氟链的表面活性剂，特别是碳链上的氢全部被氟取代的全氟化合物，具有很高的、而且非常特殊的表面活性。与同碳原子数的一般表面活性剂相比，其cmc往往低得多，水溶液所能达到的表面张力亦低得多。表4.9列出一些氟表面活性剂的cmc。

表4.9 氟表面活性剂的cmc*

	化　　合　　物	温度(℃)	cmc(M)
1	$H(CF_2)_6COONH_4$	室温	0.25
2	$H(CF_2)_8COONH_4$	室温	0.038
3	$H(CF_2)_{10}COONH_4$	室温	0.009
4	$H(CF_2)_6COOH$	室温	0.15
5	$H(CF_2)_8COOH$	室温	0.03
6	$H(CF_2)_6COOK$	20	0.27
7	C_4F_9COOK	20	0.37
8	C_4F_9COONa	20	0.56
9	$C_5F_{11}COONa$	20	0.076
10	$C_8F_{17}COONa$	20	0.0165
11	$C_6F_{13}COOK$	30	0.129
12	$C_6F_{13}COONa$	30	0.171
13	$C_7F_{15}COOK$	26	0.027
14	$C_7F_{15}COONa$	8	0.036
15	$C_8F_{17}COOK$	50	0.0063
16	$C_8F_{17}COONa$	30	0.0091
17	$C_{10}F_{21}COONa$	60	0.00043
18	$C_{10}F_{21}COOK$	60	0.00034
19	$C_8F_{17}COONH_4$	30	0.0067
20	$C_8F_{17}COONH(C_2H_4OH)_3$	30	0.0061
21	$C_7F_{15}COOH$	20	0.009
22	$C_8F_{17}COOH$	60	0.0028
23	$C_9F_{19}COOH$	—	0.0008

(续)

	化　合　物	温度(℃)	cmc(*M*)
24	$C_5F_{11}COOH$	—	0.051
25	$(CF_3)_2CF(CF_2)_4COOH$	25	0.0085
26	$C_7F_{15}SO_3Na$	56	0.0175
27	$C_8F_{17}SO_3Na$	75	0.0085
28	$C_8F_{17}SO_3K$	80	0.0080
29	$C_8F_{17}SO_3Li$	25	0.0063
30	$C_8F_{17}SO_3NH_4$	41	0.0055
31	$C_8F_{17}SO_3NH_3C_2H_4OH$	25	0.0046
32	$H(CF_2)_2OCOCHSO_3K$ | $H(CF_2)_2OCOCH_2$	20	0.016
33	$H(CF_2)_2OCOCHSO_3Na$ | $H(CF_2)_2OCOCH_2$	20	0.0138
34	$H(CF_2)_4OCOCHSO_3K$ | $H(CF_2)_4OCOCH_2$	20	0.010
35	$H(CF_2)_4OCOCHSO_3Na$ | $H(CF_2)_4OCOCH_2$	20	0.007
36	$H(CF_2)_6OCOCHSO_3K$ | $H(CF_2)_6OCOCH_2$	20	0.0031
37	$H(CF_2)_6OCOCHSO_3Na$ | $H(CF_2)_4OCOCH_2$	20	0.0019
38	$F(CF_2)_6OCOCHSO_3Na$ | $F(CF_2)_4OCOCH_2$	20	0.0051
39	$C_3F_7OCF(CF_3)COONH_4$	20	0.18
40	$C_3F_7(OCFCF_2)OCFCOONH_4$ | | CF_3 CF_3	20	0.0075 (0.21)**
41	$C_3F_7(OCFCF_2)_2OCFCOONH_4$ | | CF_3 CF_3	20	0.0004 (0.007)**
42	$C_3F_7(OCFCF_2)_3OCFCOONH_4$ | | CF_3 CF_3	20	0.000076 (0.00049)**
43	$C_2F_5(CH_2)_{10}COONa$	—	0.03
44	$C_4F_9(CH_2)_{10}COONa$	—	0.015

(续)

	化　　合　　物	温度(℃)	cmc(M)
45	$C_6F_{13}(CH_2)_6COONa$	—	0.0065
46	$C_2F_5(CH_2)_{11}SO_4Na$	—	0.012
47	$C_7F_{15}OCH_2(CF_2)_2CFCH_2SO_4Na$ 　　　　　　　　　　| 　　　　　　　　　　H	—	0.007
48	$C_{18}H_{37}N(CH_2)_2N(C_2H_5)_2\cdot 2C_2H_5Br$ 　　　| 　　CH_2CF_3	—	0.00015
49	$C_{18}H_{37}N(CH_2)_2N(C_2H_5)_2\cdot 2C_2H_5Br$ 　　　| 　　$CH_2C_7F_{15}$	—	0.00007
50	$C_2F_5(CH_2)_{11}(OC_2H_4)_4OH$	—	0.025

* 1—5参考[8];6—10参考[84]; 11—22参考[85]; 23,24参考[8]; 25—31参考[86];32—38参考[87];39—42参考[88];43—50参考[91]。

** "第二cmc"值。

自表中所列数据以及加无机盐的影响，可以得出 cmc 与碳原子数(m)的关系如下[89]：

$$\lg cmc = 1.165 - 0.444m \quad (C_mF_{2m+1}COOH) \qquad (4.64)$$

$$\lg cmc = 3.109 - 0.647m \quad (C_mF_{2m+1}COONa) \qquad (4.65)$$

$$\lg cmc = 2.334 - 0.572m \quad (C_mF_{2m+1}COOK) \qquad (4.66)$$

$$\lg cmc = 1.531 - 0.361m \quad [H(CF_2)_mCOONH_4] \qquad (4.67)$$

可求得每一个 CF_2 基的内聚能约为 $2.12kT$[8](此内聚能应理解为—CF_2 基在水溶液状态与胶团状态之间的能差)，约为 CH_2 基内聚能的两倍。由此可见，碳氟链的亲水性比碳氢链弱得多。因此，氟表面活性剂的 cmc（在水溶液中）要比同碳原子数的一般表面活性剂低得多，相应地表面活性也就高得多。

碳氢链中的氢被氟部分取代了的表面活性剂，其 cmc 随被取代程度的增加而变小（见表 4.9 中的45—50)。但末端碳原子上的氢被氟取代了的化合物，其 cmc 反而升高。以下述化合物为例：$CF_3(CH_2)_8CH_2N(CH_3)_3Br$ 及 $CF_3(CH_2)_{10}CH_2N(CH_3)_3Br$ 的

cmc分别为相应的非氟化合物的二倍[90]。

(5)亲水基团的影响

在水溶液中，离子性表面活性剂的cmc远比非离子性的大。憎水基团相同时，离子表面活性剂的cmc大约为非离子表面活性剂（聚氧乙烯基为亲水基者）的100倍。两性表面活性剂的cmc则与有同碳原子数憎水基的离子表面活性剂相近。

离子性表面活性剂中亲水基团的变化对其cmc影响不大。非离子表面活性剂中亲水基团的变化，即聚氧乙烯基的氧乙烯单元的数目变化，对cmc的影响亦不很大（参看表4.3中有关数据），但氧乙烯单元数目变化与cmc之间有一定的规律关系：

$$\lg cmc = A' + B'n$$

式中，A' 与 B' 均为经验常数，与温度及憎水基有关；n 为氧乙烯单元数目。表4.10列出几种表面活性剂系列的此种关系常数。

表4.10 $\lg cmc = A' + B'n$ 关系中的常数[27]

表面活性剂系列	温度(℃)	A'	B'	参考文献
n-$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$	23	−4.4	+0.046	[92]
n-$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$*	55	−4.8	+0.013	[93]
p-t-$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_nOH$	25	−3.8	+0.029	[74]
$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_nOH$	25	−4.3	+0.020	[47]
n-$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_nOH$	25	−5.9	+0.024	[72]

* n为平均值，产品经分子蒸馏提纯。

以上我们只讨论了表面活性离子为1价的离子性表面活性剂。对于在水溶液中未加无机盐的二价或二价以上的表面活性离子（即表面活性剂的活性基团增加，亲水性增加），胶团形成时每个离子的电能应增为2倍（或2倍以上）；若表面活性剂有 i 个电离基团，则电能增为 i 倍，反离子浓度亦增为 iC。故式(4.44)即可写为

$$\ln C = -\frac{m_i\omega}{kT} - iK_0 \ln iC + A_2 \tag{4.68}$$

即

$$\ln C = -\frac{m_i\omega}{(1+iK_0)kT} + \frac{A_2 - iK_0 \ln i}{(1+iK_0)kT}$$

$$= -\frac{m_i\omega}{(1+iK_0)kT} + A_2' \tag{4.69}$$

式中，$A_2 = A_1 + iK_0 \ln \frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kT}$，$A_1 = \ln \frac{1000}{N_0 v} - 1$。设 σ 及 v 不变，自式（4.68）及（4.44）可得

$$\ln \frac{C^{(1+iK_0)}i^{iK_0}}{C_i^{(1+K_0)}} = \ln\left(\frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kT}\right)^{(i-1)K_0} \tag{4.70}$$

若已知 K_0 值及 σ 值，自此式即可从单离子基团表面活性剂的 cmc(C_i) 计算出多离子基团表面活性剂的 cmc(C)。例如，已知 $C_{11}H_{23}COOK$ 的 cmc 为 0.0255M，设 K_0 皆为 0.6(对于 $i=1$ 及

表4.11 有2个或3个离子基团的表面活性剂的cmc及其相应脂肪酸皂的cmc之比值[6]

表面活性剂	cmc(M)	cmc(M)(计算值)	比值
$C_8H_{17}CH(COOK)_2$	0.35	0.33	3.5
$C_{10}H_{21}CH(COOK)_2$	0.13	0.12	5.2
$C_{12}H_{25}CH(COOK)_2$	0.048	0.044	7.7
$C_{14}H_{29}CH(COOK)_2$	0.017	0.016	10
$C_8H_{17}CH(COOK)-CH(COOK)_2$	0.28	0.026	5.6
$C_{10}H_{21}CH(COOK)-CH(COOK)_2$	0.095	0.094	7.3
$C_{12}H_{25}CH(COOK)-CH(COOK)_2$	0.034	0.034	(10)

2 时)，而 $\sigma=\frac{1}{A_0}=(10^{16}/45\,\text{Å}^2)\times 4.802\times 10^{-10}$ 静电单位，则可计算出 $C_{10}H_{21}CH(COOK)_2$ 的 cmc 为 0.127M（实验测定结果为 0.13M）。应注意，K_0 仍为经验常数，有不同数目离子基团的表面活性剂，可有不同的 K_0 值：对于 $i=1$ 及 2 者，K_0 相同（如上述，皆为 0.6）；对于 $i=3$ 者，则需设 $K_0=0.37$。具有不同离子基团的表面活性剂的 cmc 值列于表 4.11 中。

图 4.22 表示出 $i=1,2$ 及 3 的表面活性剂的 cmc随碳原子数变化的关系。

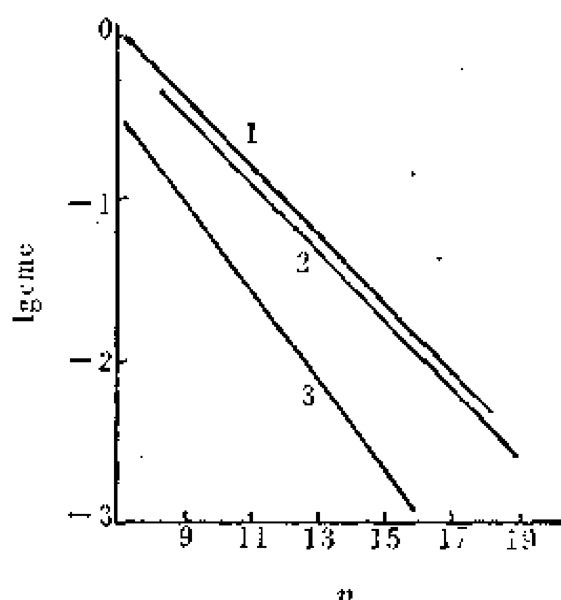


图4.22 单、双、三羧酸钾的 cmc 与碳氢链长(n)的关系[6]

1.RC_2H_4COOK；2.$RCH_2CH(COOK)_2$；3.$RCHCH(COOK)_2$（其中 CH 上连 COOK）。

(6)一价反离子的作用

一价反离子对表面活性剂的 cmc的影响都不大。这是由于胶团化的电能主要决定于反离子浓度，而反离子本身的性质仅起次要作用之缘故。表 4.12 列出一些一价反离子作用的结果。

表 4.12 表明，不同反离子对 cmc 的影响不大。但应看到，表末所列的硫酸十二烷基三乙醇胺盐的 cmc 比碱金属盐的 cmc 要小得多。由此产生一新问题：如果反离子本身就是表面活性离子，或是包含相当大的非极性基团的有机离子，是否可能具有很低的 cmc？列在表 4.13 中的，具有表面活性反离子的部分表面活性剂的 cmc 数据，对于有机反离子降低 cmc 这一作用，做出了肯定的回答。随着反离子碳氢链的增加，表面活性剂的 cmc不断降低，特别是当表面活性剂的正、负离子中的碳氢链长相等时，

表4.12 不同种类反离子对 cmc 的影响[4]

化　合　物	cmc(*M*)*	化　合　物	cmc(*M*)
$C_{11}H_{23}COONa$	0.026	$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl$	0.00034
$C_{11}H_{23}COOK$	0.0255	$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Br$	0.00031
$C_{11}H_{23}COOCs$	0.025	$C_{16}H_{37}N(CH_3)_3NO_3$	0.00023
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0.014(30℃)	$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3OCOH$	0.00044
$C_{12}H_{25}NH_3Br$	0.012(30℃)	$C_{12}H_{25}SO_4Li$	0.0088
$C_{12}H_{25}NH_3OCOCH_3$	0.0151	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	0.0081
$C_{12}H_{25}NH_3NO_3$	0.0115	$C_{12}H_{25}SO_4K$	0.0078(40℃)
$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Cl$	0.0174(30℃)	$C_{12}H_{25}SO_4Cs$	0.0069(40℃)
$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Br$	0.0125(30℃)	$C_{12}H_{25}SO_4N(CH_3)_4$	0.00555
$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)I$	0.0045(30℃)	$C_{12}H_{25}SO_4N(C_2H_4OH)_3H$	0.004(33℃)

* 未注明温度者皆为 25℃ 时之值。

表4.13 有机反离子对 cmc 的影响（25°C）

化　　合　　物	cmc(*M*)	参考文献
$C_{12}H_{25}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_2H_5$	0.00430	[94]
$C_{12}H_{25}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_4H_9$	0.00238	[94]
$C_{12}H_{25}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_6H_{13}$	0.00125	[94]
$C_{12}H_{25}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_8H_{17}$	0.00040	[94]
$C_{12}H_{25}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_{10}H_{21}$	0.00021	[94]
$C_8H_{17}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_8H_{17}$	0.0075	[95, 26]
$C_{10}H_{21}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_{10}H_{21}$	0.00045	[95]
$C_{12}H_{25}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_{12}H_{25}$	0.00004	[97]
$C_{12}H_{25}SO_4\cdot (NC_5H_5)C_{12}H_{25}$	0.00003	[96]
$C_8H_{17}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_6H_{13}$	0.027	[95]
$C_8H_{17}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_8H_{17}$	0.021	[95]
$C_{10}H_{21}SO_3\cdot N(CH_3)_3C_{10}H_{21}$	0.00136	[95]

cmc 的降低更为显著。以 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ 为例，25℃ 时其 cmc 值为 0.016*M*，而 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3\cdot C_{12}H_{25}SO_4$ 的 cmc 则小 400 倍左右，低达 0.00004*M*。可见，表面活性剂的表面活性反离

子对于胶团的形成有强烈的促进作用。此种作用不但表现于cmc的降低，而且表现于溶液的表面及界面吸附[26,96,98]。产生强烈相互作用的原因，主要是正、负表面活性离子间的库仑引力：反离子本身就具有足够长的碳氢链参与胶团的形成，而静电引力使胶团形成更加容易。如果正、负表面活性离子的碳氢链长相近，则所形成的混合胶团中正、负离子比例近于1:1，于是胶团有效电荷近于零，其周围的扩散双电层不复存在。在此情况下，溶液中加入无机盐将不易影响此种表面活性剂的cmc。例如，我们看到纯化合物$C_nH_{2n+1}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_nH_{2n+1}$($n=8,10,12$)的水溶液与1:1$C_nH_{2n+1}SO_4Na$和$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$混合水溶液的表面张力-浓度曲线完全重合；加NaBr至0.1M的溶液，表面张力无显著变化；自γ-C关系求出的各cmc亦无大变化。上述情况与一般阴离子或阳离子表面活性剂的加盐效应之所以迥然不同，正是由于一般离子表面活性剂的胶团周围有扩散双电层，而$C_nH_{2n+1}SO_4\cdot N(CH_3)_3C_nH_{2n+1}$类正、负离子表面活性剂的胶团周围几乎不存在扩散双电层的缘故。

（7）多价反离子的作用

自前面的理论处理可得到有多价反离子的胶团的表面电势：

$$\psi_0=\frac{kT}{z_i e}\left(\ln\frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kT}-\ln C_i'\right) \qquad (4.71)$$

式中，z_i为反离子的电荷数(价数)。对于反离子为二价的情形，无盐时$C_i'=\frac{1}{2}$cmc，亦即和1-1型离子表面活性剂相比较时，胶团形成的电能约减少一半，于是可得

$$\ln C_t=-\frac{m_i\omega}{kT}+\frac{K_0}{z_i}\left(\ln\frac{2000\pi\sigma^2}{DN_0kT}-\ln C_i'\right)+A_2 \quad (4.72)$$

未加无机盐时，则得

$$\ln C_t=\frac{1}{1+(K_0/z_i)}\left(-\frac{m_i\omega}{kT}+\frac{K_0}{z_i}\ln\frac{4000\pi\sigma^2}{DN_0kT}\right)+A_3$$

$$\ln C_i = -\frac{m_i \omega}{[1+K_0/z_i]kT} + A_4 \qquad (4.73)$$

迄今尚缺乏有三价以上反离子的表面活性剂的数据。有二价反离子的一些表面活性剂的 cmc 列于表 4.14 中。

表4.14　一些有二价反离子的表面活性剂的 cmc[8]

化　　合　　物	温度(℃)	cmc(M)
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Zn$	60	2.1×10^{-3}
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Cu\cdot2H_2O$	40	1.7×10^{-3}
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Cu\cdot2H_2O$	25	2.0×10^{-3}
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Mg$	25	1.8×10^{-3}
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Ca$	54	2.6×10^{-3}
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Sr$	67	2.2×10^{-3}
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Pb$	54	2.0×10^{-3}
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Mn$	25—54	2.2×10^{-3}
$(C_{12}H_{25}SO_4)_2Co$	25	1.66×10^{-3}
$(C_6H_{13}SO_3)_2Mg$	25	6×10^{-1}
$(C_8H_{17}SO_3)_2Mg$	25	9×10^{-2}*
$(C_{10}H_{21}SO_3)_2Mg$	25	1.4×10^{-2}*
$(C_{12}H_{25}SO_3)_2Mg$	25	2×10^{-3}*

* 外推至 25℃ 时之值。

烷基磺酸镁的数据结果与式（4.73）表示的理论关系很好地符合。

4.6　临界胶团浓度的测定

原则上，表面活性剂物理化学性质的突变皆可利用来测定 cmc。图 4.1 表示十二烷基硫酸钠水溶液的各种性质随浓度的变化情况即说明了此点：各种性质在一较小浓度范围内有突变，借此突变即可定出 cmc。然而，不同性质随浓度的变化有不同的灵敏度与不同的环境、条件。因而，利用不同性质和方法测定出的 cmc 也有一定差异，需要加以具体分析。下面简单介绍几种测定

cmc 的方法。

（1）表面张力法

表面活性剂水溶液的表面张力开始时随溶液浓度急剧下降，到达一定浓度（即 cmc）后则变化缓慢或不再变化。因此，常用表面张力-浓度对数图确定 cmc——曲线上的转折点（参考图3.4）。这是一个方便的方法，可以同时求出表面活性剂的 cmc和表面吸附等温线。此法还有一优点，就是无论对于高表面活性还是低表面活性的表面活性剂，其 cmc（前者的 cmc 较小）的测定都具有相似的灵敏度，而其它一些方法（如电导法，渗透压法，折射率法等）的灵敏度则随 cmc的增加而下降。此法不受无机盐存在的干扰，亦适合于非离子表面活性剂。只是在有少量极性有机物（高表面活性的高碳醇，胺，酸等）存在时，表面张力-浓度对数曲线上往往出现最低点，不易确定转折点与 cmc。但最低点的出现则说明表面活性剂含有高表面活性杂质，因而此法又不失为一鉴定表面活性剂纯度之良法。

（2）电导法

这是测定 cmc的经典方法，只限应用于离子性表面活性剂。求 cmc 时可用电导率或当量电导对浓度（C 或$\sqrt{C}$）作图，转折点的浓度即为 cmc。此方法对于有较高活性的表面活性剂准确性高，但对于 cmc 较大的表面活性剂灵敏度较差。过量的无机盐存在会大大降低测定灵敏度（参看图4.23）。

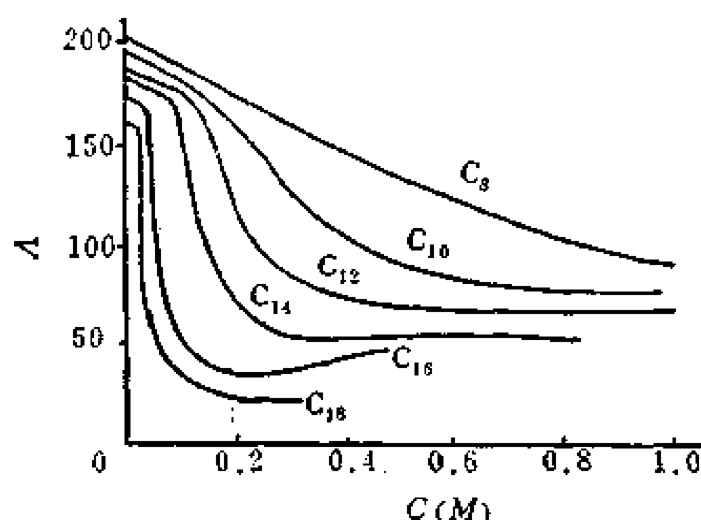


图4.23 烷基胺盐酸盐($RNH_2 \cdot HCl$)的当量电导(60℃)

（3）染料法

利用某些染料在水中和在胶团中的颜色有明显差别的性质，采用滴定的方法测定cmc，简便易行。实验时，先在一确定浓度(>cmc)的表面活性剂溶液中，加入很少的染料（一般此种染料的有机离子与表面活性离子的电性相反)，染料即被加溶于胶团中，呈现某种颜色。再用滴定办法以水冲稀此溶液，直至颜色发生显著变化，此时的浓度即为cmc。只要找到合适的染料，此法非常简便。但有时往往颜色变化不够明显，使cmc的确定比较困难，精确性也差。阴离子表面活性剂常用的染料为频哪氰醇氯化物和碱性蕊香红G；对于阳离子表面活性剂，则常用曙红，萤光黄等。溶液中加入了染料，可能对cmc有影响，但因用量较小，所以对cmc较大的表面活性剂影响较小，而对cmc较小的表面活性剂则影响较大。对于表面活性剂水溶液中含盐或醇较多者此法不甚适合，cmc值不易确定。

加溶了的染料与未加溶的染料，在表面活性剂溶液中有不同的光谱，亦即在cmc时有颜色（光谱）变化，故自吸收光谱可测cmc。此法用于非离子表面活性剂cmc的测定时，常用的染料有频哪氰醇氯化物，四碘萤光素，碘及苯并红紫4B等。

（4）加溶作用法

在稀表面活性剂溶液（<cmc时）中烃类一般不溶或不随浓度改变，但当浓度超过cmc后则溶度剧增，此即不溶物在表面活性剂溶液中的加溶作用。根据浊度的变化，可以比较方便地测出一种液体在表面活性剂溶液中的溶度，也可以利用此现象测定cmc。同样，不溶于水的固体染料亦能用来测定cmc——当表面活性剂浓度达到cmc以后，染料溶度急剧增加。烃及不溶性染料溶度很小，对于cmc值不致有太大影响，但无论如何，仍有一定影响：一般是使cmc降低；若用苯作加溶物，则cmc有时可降低近30%[8]。

（5）光散射法

表面活性剂在溶液中发生缔合时，溶液的散射光强度增加，cmc 即可自光散射-浓度图中的突变点求出。除测定 cmc 外，这种方法主要用于测定胶团聚集数，测定胶团的形状与大小，还可以测定胶团上的电荷量。它要求溶液非常干净，任何尘埃质点都会有显著影响。

测定 cmc 的方法有很多，原则上都是自溶液的物理化学性质随浓度变化关系出发求得。上述几种方法是比较常用的（尤其是表面张力法和电导法），也比较简便准确。测定 cmc 的其它各式各样方法可参考有关文献[8]。

4.7 加溶作用

前已述及，水溶液中表面活性剂的存在能使不溶或微溶于水的有机化合物的溶度显著增加，此即表面活性剂的加溶作用。前面关于表面活性剂溶液状态的讨论，清楚地表明加溶作用与溶液中胶团的形成有密切关系：在临界胶团浓度到达以前并没有加溶作用，只有在 cmc以后加溶作用才明显表现出来。由此推论：微溶物溶度之增加是由于胶团形成，表面活性剂浓度越大（>cmc），胶团就形成的越多，微溶物也就溶解得越多。加溶作用的具体情况可用下例表明：乙基苯（$C_6H_5\cdot C_2H_5$）基本不溶于水，但在100毫升0.3M 十六酸钾中可溶解达 3 克之多，此种溶解现象应与有机物溶于混合溶剂中的情形相区别。以苯为例，大量乙醇（或醋酸）的加入会使苯在水中的溶度大大增加，这叫做水溶助长作用。其原因在于，相当大量的乙醇（或醋酸）的加入大大改变了溶剂性质。而在加溶作用中，表面活性剂的用量相当少，溶剂性质也无明显变化。还应将加溶作用与乳化作用分开，后者是不溶液体分散于水中或另一液体中，形成热力学上不稳定的多相分散体系，而加溶作用所形成的体系则是热力学上稳定的均相体系。图4.24[99]即为加溶物溶解量对表面活性剂溶液浓度图。此图表示

出一微溶物加溶于一表面活性剂水溶液中的情况。在其浓度小于cmc时，溶度很小，而且不随表面活性剂浓度而改变。在cmc以上则溶度大为增加。这表明加溶作用为一胶团现象，与表面活性剂在溶液中形成胶团有密切关系。

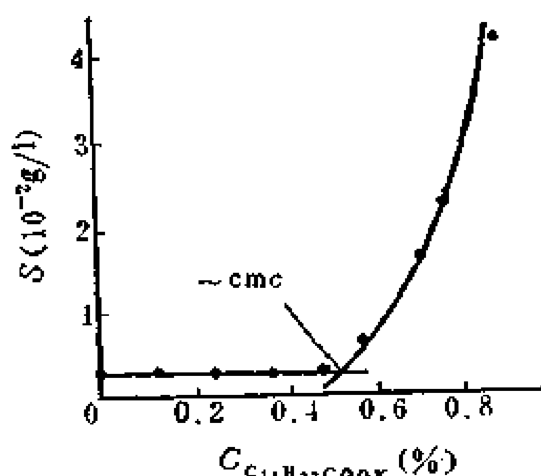


图4.24　2-硝基二苯胺在月桂酸钾水溶液中的溶度[99]

1. 加溶作用的几种可能方式

加溶作用既为一种与胶团密切相关的现象，就需要弄清楚加溶物与表面活性剂胶团之间的关系：加溶物是处于胶团内部，还是处于胶团“表面”，或是处于其它部位？总而言之，应该首先了解发生加溶作用时物质所处状态，由此进一步认识加溶作用之本质，了解加溶物与表面活性剂之间的相互作用。

通过早期的X射线衍射研究(如Hartley[100]，Harkins[99]，Philipoff[101])，后来的紫外光谱(如Riegelman[102])及核磁共振谱（如Eriksson[103]）研究，以及其它各种方法的研究，对于加溶作用中加溶物与胶团的关系，大致有如下看法：加溶作用发生于（1）胶团的内核；（2）胶团的定向表面活性剂分子之间，形成“栅栏”(Palisade)结构；（3）胶团的表面，即胶团-溶剂交界处；（4）亲水基团之间。

图4.25中的几种示意图形表示了加溶作用的这些可能方式。饱和脂肪烃、环烷烃以及其它不易极化的化合物，一般是被加溶于胶团内核中，就像溶于非极性碳氢化合物液体中一样（如图4.25-1所示）。这些物质加溶后的紫外光谱或核磁共振谱表明，它们完全处于一个非极性环境中，证实了上述论点。在X射线衍射研究中，发现特征于胶团大小的M衍射谱带的间隔，在加溶

非极性物后有了增加，说明加溶后胶团变大。同时，发现特征于胶团碳氢链间距(亦即胶团表面上每个分子截面积)的衍射谱带的间隔无变化。这些结果表明：非极性分子只能加溶于胶团内部，而不可能插在胶团的定向分子中间。

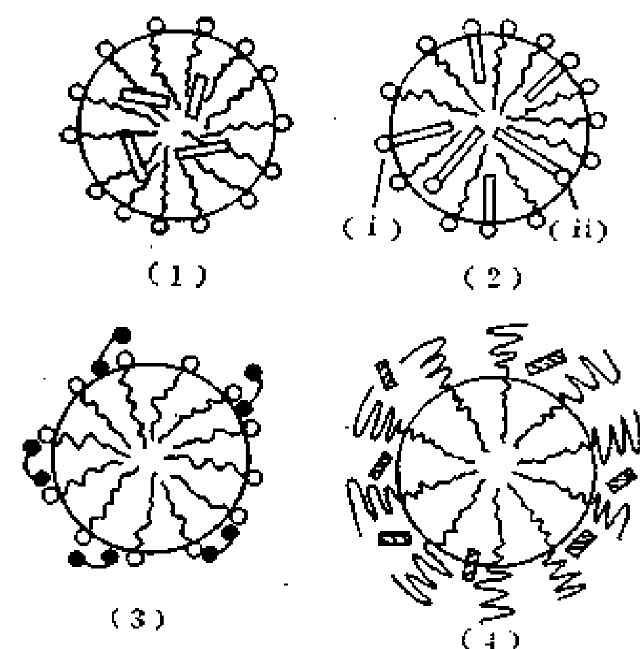


图4.25 几种加溶作用方式

对于较易极化的碳氢化合物，如短链芳香烃类（苯，乙苯等），开始加溶时可能被吸着于胶团-水的界面处；加溶量增多后则可能插入表面活性分子“栅栏”中，甚至可能更深地进入胶团内核[104]。在季铵盐类表面活性剂胶团表面此种情况特别容易发生，因为芳香烃的 π 电子易于与阳离子胶团表面作用。在聚氧乙烯基为亲水基的非离子表面活性剂的胶团溶液中，苯则加溶于胶团聚氧乙烯外壳中[104]（见图4.25-4)。

某些小的极性分子，如苯二甲酸二甲酯(不溶于水，也不溶于非极性烃）以及一些染料。加溶时是吸着于胶团表面区域或是分子“栅栏”的靠近胶团表面的区域（见图4.25-3)。这些加溶物质的光谱表明它们处于一完全（或接近完全）极性的环境中，与上述判断相符。在非离子表面活性剂溶液中，此类物质则加溶于聚氧乙烯胶团外壳中[104-106]。

较长的极性分子，如长链醇、胺等，则加溶于胶团“栅栏”之间，非极性碳氢链插入胶团内部，而极性头则混合于表面活性剂极性基之间，通过氢键或偶极子相互作用联系起来。此种极性分子插入胶团的加溶作用在X射线衍射研究中也得到反映：与加溶非极性油的情况不同[99]，特征于胶团大小的X射线衍射谱的

M带间隔不增加，表明胶团未变大。当极性有机物的碳氢链较大（碳原子数较多）时，极性分子插入胶团的程度将增加，甚至极性头也将被带入胶团中（见图4.25-2-ii）。

2. 影响加溶作用的一些因素

从上述加溶作用的几种可能方式可以看出，加溶作用的大小和加溶物及加溶剂（表面活性剂）的结构有关，与胶团数目的多少有关，即与表面活性剂的cmc有关。所以前面讨论过的影响临界胶团浓度的各种因素，必然也影响加溶作用。

(1)表面活性剂的结构

烃类以及长链极性有机物（碳原子数较多者），基本上被加溶于胶团内部，加溶量一般与胶团大小有关，形成的胶团越大或其聚集数越大，则加溶量也越大。在表面活性剂同系物中，形成的胶团大小随碳原子数增加而增加（cmc减小，聚集数增加，参看4.4节），于是加溶作用亦随之而增强（见表4.15）。

表4.15 乙基苯在钾皂水溶液中的加溶(25℃)

钾皂溶液		摩尔比（加溶物/钾皂）	钾皂溶液		摩尔比（加溶物/钾皂）
$C_7H_{15}COOK$	0.30*M*	0.004	$C_{11}H_{23}COOK$	0.042*M*	0.166
	0.48*M*	0.025		0.020*M*	0.318
	0.66*M*	0.048		0.50*M*	0.424
	0.83*M*	0.080		0.60*M*	0.452
$C_9H_{19}COOK$	0.10*M*	0.014	$C_{13}H_{27}COOK$	0.96*M*	0.563
	0.23*M*	0.116		0.24*M*	0.782
	0.44*M*	0.154		0.50*M*	0.855
	0.50*M*	0.174	$C_{15}H_{31}COOK$	0.070*M*	1.06
	0.70*M*	0.202		0.15*M*	1.14
				0.23*M*	1.32
				0.29*M*	1.47

除同系物的碳原子数效应外，在其它表面活性剂中，由于化学结构不同，则显示出各种不同的加溶作用。

二价金属的烷基硫酸盐比相应的钠盐有较大的加溶能力，这大概是由于前者的胶团有较大的聚集数以及 cmc也较小之故[107]。例如，1 升 0.01M $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液约溶解 1 克苯，而 1 升同浓度的 $C_{12}H_{25}SO_4\frac{1}{2}Mg$溶液则约溶解3.6克苯，$C_{12}H_{25}SO_4\frac{1}{2}Cu$ 溶液约溶解 4.2 克苯；二价钴盐的同浓度溶液则可溶解更多的苯（约 4.4 克）。

亲油基有分支的表面活性剂，其加溶作用较直链者小，有不饱和结构者加溶作用亦较差（此亦与 cmc及胶团聚集数有关）。

非离子表面活性剂的加溶能力较强。具有相同亲油基的表面活性剂一般对烃类及极性有机物的加溶作用大小顺序是：非离子表面活性剂＞阳离子表面活性剂＞阴离子表面活性剂[108]。其原因是：非离子表面活性剂有较小的 cmc，而阳离子表面活性剂则可能比阴离子表面活性剂有较疏松的胶团[109,110]。非离子表面活性剂对脂肪烃的加溶作用随其亲油基链长增加而增加，但随亲水基（聚氧乙烯基）的链长增加而减小[108]，这与胶团的聚集数有关（参考 4.4 节）。

极性化合物品种繁多，实验数据尚不足以对极性化合物的加溶作出一般结论。但总的说来，还是与表面活性剂形成胶团的浓度(cmc)及胶团聚集数有关。例如，25℃ 时正辛醇在 0.1N 油酸钠中的加溶量大于在 0.1N 十二酸钾中的加溶量。庚醇在烷基磺酸钠中的加溶量随烷基之碳原子数增加而增加[111]。$CHCl_3$ 在皂中的加溶量亦随皂的碳原子数而增。OB 黄（1-邻-甲苯基偶氮-2-萘胺）在 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_xSO_4Na$ ($x=1—10$)水溶液中的加溶随聚氧乙烯链长而增。这些加溶情况大致都与表面活性剂的 cmc及胶团聚集数相适应：cmc 越小及胶团聚集数越大，则加溶作用越强。

OB 黄在 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_xOH$($x=6—20$) 水溶液中的加溶几乎不随聚氧乙烯链长而变化。其原因可能是：尽管聚氧乙烯链增

长有利于OB黄之加溶，但与此同时cmc增加，胶团聚集数降低，两种作用相互抵消。其它一些油溶性偶氮染料在非离子表面活性剂水溶液中的加溶亦有相同情况。由于OB黄主要是加溶于聚氧乙烯基胶团外壳，因而无论是在$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nSO_4Na$溶液或是在$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$溶液中，OB黄的加溶量皆大大超过在烷基硫酸钠($C_{8-14}$)溶液中的加溶量。

聚合季胺盐表面活性剂（得自聚2-乙烯吡啶与n-$C_{12}H_{25}Br$）对于烃类和极性有机物（如油溶性偶氮染料及正十二醇）的加溶作用，比有相似结构的季胺盐（氯化十二烷基吡啶）要强[112]。

在表面活性剂分子中引入第二个离子基团将会对加溶作用发生影响。比较$ROCOCH_2CH(SO_3^-Na^+)COO^-Na^+(R=C_{12}—C_{20})$与$ROCOCH=CHCOO^-Na^+$，会发现：引入磺酸基后，表面活性剂对烃类（如正辛烷）的加溶作用减小，而对极性物（如正辛醇）的加溶则增加[113]。一种合理的解释是：引入第二个离子基团后，表面活性剂的亲水性增加，cmc增加，胶团聚集数减小，溶解烃类的能力降低。另一方面，胶团“栅栏”的分子间电斥力增加，以致表面活性剂分子间空间扩大，有利于极性物分子的插入，增加加溶量。

（2）加溶物的结构

脂肪烃与烷基芳烃，加溶的程度随加溶物链长增加而减小，随其不饱和度及环化程度增加而增加。对于多环芳烃，加溶程度随分子大小增加而下降[105]。有分支的化合物与直链化合物的加溶程度一般相差不大。图4.26表示出一些烃类的加溶情况：分子越大则加溶程度越小[99]。

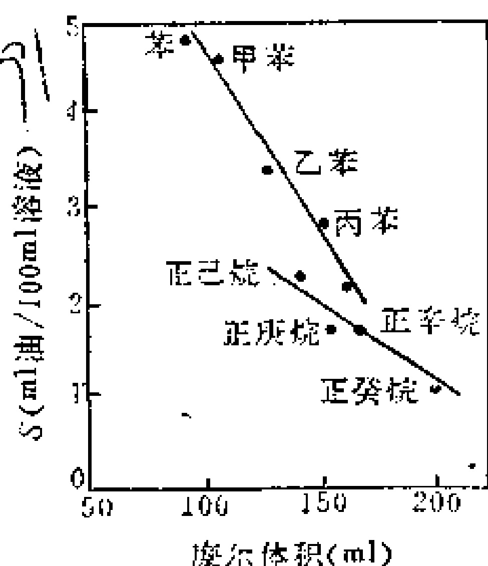


图4.26 摩尔体积对烃在15% $C_{11}H_{23}COOK$中的加溶量S的影响(25℃)

如烷烃的一个氢原子被极性基（如—OH 或—NH_2 等）所取代而变成极性有机物后，则被表面活性剂溶液所加溶的程度会大大增加。例如，正庚烷的一个氢原子被—OH 基取代而成正庚醇后，在十四酸钾水溶液中的加溶量就增加很多（图4.27）[99]。在溶液浓度不很大时，胶团是球状的，碳氢链深入胶团内部并不容易，所以靠近胶团-水界面的极性化合物比深入胶团内部的非极性物的加溶程度要大些。一般而论，加溶物的极性越小，碳氢链越长，则加溶程度越低。

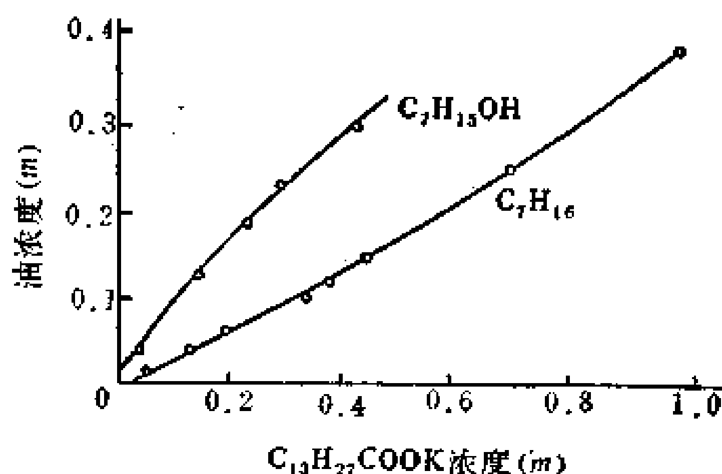


图4.27 正庚烷及正庚醇在十四酸钾溶液中的加溶[99]

（3）有机物添加剂的影响

非极性化合物（如烃类）加溶于表面活性剂溶液中，会使胶团胀大，有利于极性有机物插入胶团"栅栏"中，亦即增加极性有机物的加溶程度。反过来，当溶液中加溶了极性有机物后，同样会使碳氢化合物的加溶程度增加。极性有机物的碳氢链越长，极性越小（即越不易形成氢键），使碳氢化合物的加溶程度增加越多。例如，增加加溶的能力为：RSH＞RNH_2＞ROH。

加溶了一种极性有机物会使另一种极性有机物的加溶程度降低。例如在十二烷基硫酸钠水溶液中加入长链醇以后，油酸的加溶程度降低。这可能是两种极性有机物争夺胶团"栅栏"位置的结果[114]。

（4）无机盐效应

少量无机盐加到离子表面活性剂溶液中，可增加烃类的加溶程度，但却减少极性有机物的加溶程度。无机盐的加入使离子表

面活性剂的cmc大为降低，并且使胶团聚集数增加，胶团变大；其结果是增加了碳氢化合物的加溶。另一方面，加盐使胶团“栅栏”分子间的电斥力减弱，于是“栅栏”排列得更加紧密，从而减少了极性化合物加溶的可能位置，表现出极性有机物加溶程度的降低。但若极性有机物的极性较弱（即碳氢链相对较长），此时极性有机物的性质接近非极性物，加溶位置已向胶团内核过渡，故无机盐的加入可能使表面活性剂溶液的加溶作用增加。正十二醇即为此种极性弱的有机物。加盐对油溶性染料加溶的影响一般与烃类相似，使加溶程度增加。自图4.28可以看出：NaCl的浓度仅为0.1N时，偶氮苯在0.001M表面活性剂水溶液中的加溶程度比无NaCl时大了十倍左右。

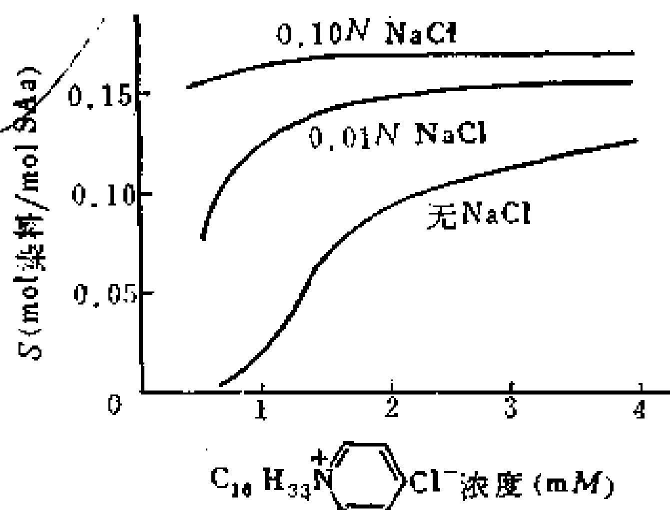


图4.28 无机盐对偶氮染料（⌬—N=N—⌬）在表面活性剂$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)^+Cl^-$溶液中的加溶作用的影响[115]

(5)温度的影响

温度对加溶作用的影响，因表面活性剂及加溶物的不同而各异。

对于离子表面活性剂，增加温度一般会引起极性与非极性物的加溶程度增加，其原因可能是热运动使胶团中能发生加溶的空间加大。

对于有聚氧乙烯基的非离子表面活性剂，温度增高时，聚氧乙烯基的水化作用减小（与水联结的氢链发生破坏），胶团较易形成。聚集数变化，特别是当温度升至接近表面活性剂的浊点时，胶团聚集数剧增，这样就使非极性碳氢化合物以及卤代烷烃类的

加溶程度有很大提高。油溶性偶氮染料，如苏丹红亦如此[105]。极性物的加溶则有不同情况，极性物的加溶位置是在胶团“栅栏”的界面区域，加溶量往往随温度上升（到达浊点以前）而出现一最大值[116]。开始时，由于表面活性剂分子的热运动增强与胶团聚集数增加，加溶程度有小的或中等程度的升高。继续提高温度，则加剧聚氧乙烯基的脱水（氢键破坏），聚氧乙烯基就容易卷缩得更紧，使胶团“栅栏”区域起加溶作用的空间减少，于是极性物的加溶程度也就随之降低。对较短链的极性化合物，在接近浊点时，此种加溶程度的降低更为显著。

3．加溶作用的一些应用

在加溶作用的原理了解清楚之前，早已在实际中应用了加溶作用。甚至在上世纪就已利用肥皂配制酚-油混合的消毒药水。六十多年以前就有了关于烯烃及二烯的乳液聚合以制造合成橡胶的方法[117]。但当时所用乳化剂并非表面活性剂，聚合效率非常低，只是在二十年代末应用了“两亲”物质如肥皂，磺化脂肪酸盐作为乳化剂以后，才使乳液聚合成为重要的工业生产方法。

乳液聚合是使原料（高分子单体）分散于水中形成乳状液，在催化剂的作用下进行聚合。过去把单体原料直接聚合时，由于聚合过程放热，不断生成的高分子物质使体系粘度大大增加。影响热的传导，也使操作温度难于控制，容易产生不需要的副产品。乳液聚合则大大改进了此种状况，而且反应速度有很大的提高。单体在表面活性剂水溶液中乳化时，分别处于三种状态中：（1）在乳状液液滴中——包括了大部分单体；（2）溶于水相中成为一般的真溶液；（3）加溶于胶团之中。一般使用水溶性的聚合引发剂（催化剂）时，反应主要发生于水相的胶团中；采用非表面活性剂作为乳化剂时往往不能得到好的聚合效果即说明了此点。水溶性的催化剂在水相中引发了反应，聚合反应在胶团中进行，分散于水相中的乳状液滴仅作为提供反应原料的储器。随着聚合反应的进行，乳状液滴不断减少，以致最后消失，而胶团中

的单体逐渐聚合为所需要的高分子物质，脱离胶团形成新的、分散于水相中的高聚物液滴。待聚合全部完成时，即成为固体小球；而表面活性剂作为稳定剂吸附于其表面。乳液聚合过程中，由于高聚物不断生成，吸附更多的表面活性剂，直到最后胶团完全消失（即体系中的表面活性剂处于在高聚物表面的吸附状态，而非处于胶团状态）。在此情况下，水溶液的表面张力最后必然会上升（图4.29）[118]。

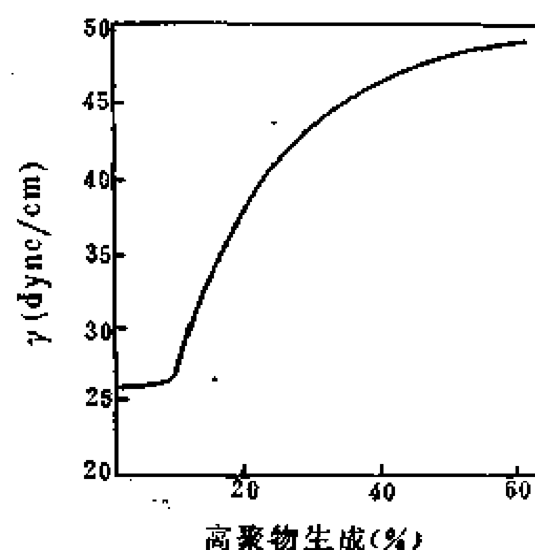


图4.29 乳液聚合过程中溶液的表面张力变化（12%产量处表面张力突升，表示胶团消失）

近年来表面活性剂在石油生产中的应用日益广泛。由于严重缺乏能源，石油生产中的一大问题是如何提高采收率。至今，我们只能开采出地下储油的一小部分。在一大油田中，若能提高采收率百分之几，即等于新开一小油田，其增产是相当可观的。提高采收率的一种办法，就是设法把粘附在岩层砂石上的油“驱赶”出来，即所谓“驱油”。利用表面活性剂在溶液中形成胶团的性质，加一定量的助溶剂（大多是醇类，促进胶团形成）、油及水，便形成了均匀的“胶团溶液”。此溶液能把原油溶解，有足够的粘度，能很好润湿岩层，遇水亦不分层；在岩层间推进时就能有效地洗下粘附于砂石上的原油，达到提高采收率的目的。目前，利用“胶团溶液”提高原油采收率的工作还正在不断改进。由于所需要的表面活性剂浓度较高、用量较大，费用也就相当可观。故寻找高效表面活性剂，并根据具体情况提出合适的配方成为迫切需要研究的工作。同时，也需对此种浓溶液中胶团作用的机理作深入的研究，才能有效地解决提高采收率的问题。

目前，尽管我们对复杂的洗涤作用了解得还不十分清楚。但可以肯定，在洗涤过程中“加溶”起着去除油垢的重要作用。在“干洗”过程中，表面活性剂在非水溶剂中形成“逆胶团”，对污物起了加溶作用，从而更有效地发挥了洗涤作用。在一般“水洗”过程中，则加溶作用可能不是主要的。这是因为在洗涤液中，表面活性剂的浓度不大，往往达不到临界胶团浓度，胶团尚未形成，也就不可能发生加溶。然而在一般人工手洗过程中，常常把洗剂（特别是使用肥皂时）直接涂布在沾污衣物上揉搓，此时表面活性剂的局部浓度很大，大量胶团形成，油污在洗涤过程中的加溶就起了相当重要的作用。

胶片生产过程中，常常发现胶片上有一些称为“彗星”斑的微小的油脂杂质斑点；在乳剂中加入效能良好的表面活性剂可以消除此种斑点。其作用可能是将油脂加溶或是分散成很小的质点，使之对胶片质量无影响。

加溶作用在生理过程中亦有重要作用。血蛋白以及胆酸盐在生理过程中是不溶物（如油溶性维生素）的携带者。表面活性剂可以携带加溶物通过孔性很小的膜。

4.8 表面活性剂的非水溶液

有关表面活性剂水溶液性质的大量研究工作，使我们对其认识和了解比较深入、全面。与之相比，我们对非水溶液中表面活性剂的物理化学性质的研究还很欠缺。而不少实际问题与此有密切关系，例如在涂料，油漆工业中，在萃取过程中，在微乳状液以及胶团催化中，都涉及表面活性剂的非水溶液问题。因此，需要在这一节中对表面活性剂非水溶液的性质作一简单讨论，详细的专论与评述，读者可参考有关文章[119—122]。

表面活性剂的非水溶液体系非常复杂，表现出来的性质千变万化，不像水溶液性质那样单一。除了表面活性剂这种溶质外，非水溶液的溶剂可以是各式各样的；有极性很强，易于形成氢键

（含 OH 基）的溶剂，如甘油、甲醇、乙二醇、甲酰胺等；有极性强，但无形成氢键基团的溶剂，如酮、醚类等；有芳香族溶剂；有脂肪族溶剂；还有特殊性质的溶剂，如硅氧烷及全氟烃等。这就使表面活性剂的非水溶液呈现出千差万别的性质，因而不可能把所有非水溶液放在一起讨论。本节中主要讨论非极性溶剂（如烷烃、芳烃、环烷烃等）的表面活性剂非水溶液。

表面活性剂在水溶液中形成胶团，是其重要性质之一。在非水溶液中，表面活性剂亦有胶团形成，但与水溶液中的胶团不同。水溶液中的胶团形成，一般是在一比较狭小的浓度区域内，即有一比较确定的 cmc。而且，在 cmc 以上，表面活性剂单体的浓度变化很小，甚至不变。这说明形成胶团的聚集数比较大，小胶团的数量很少或很不稳定。显然，这是由水的高极性（大的介电常数）所决定的——在高极性介质中非极性的碳氢链易于聚集成为胶团。在低介电常数的非水介质中，表面活性剂的碳氢链所处的环境，在胶团形成前后没有多少区别。同时，离子表面活性剂在非极性溶剂中不能电离，而可能以离子对的形式存在于溶液中，胶团的形成主要是靠离子对间的偶极子-偶极子作用力。因而，非水溶液胶团区别于水溶液胶团的一大特点是：胶团的聚集数较小（常在 10 以下），没有一个明显的 cmc，形成胶团的浓度区域很宽（也就是胶团大小分布较宽），而且随溶液浓度而变化的范围大。

研究水溶液中胶团性质的实验方法，一般也常用于非水溶液中。溶液的依数性质，可用凝固点降低，沸点升高，蒸气压降低以及渗透压测量等方法。也常用光散射、超离心沉降以及粘度-扩散法研究胶团大小。当然，作为研究表面活性剂水溶液的重要而且常用的表面张力及电导(用于离子表面活性剂水溶液)性质的研究，对于非水溶液就很少使用了。很清楚，一般有机溶剂的表面张力都较低，除了多极性基的极性很强的液体(甘油，甲酰胺)及少数其它液体（如次甲基碘）以外，表面张力大致在 20—30

达因/厘米左右。因此，加入表面活性剂以后，表面张力变化不大，甚至还常常会升高（作为例外的碳氟链表面活性剂是另外一种性质的问题）。图 4.30 即表明一种表面活性剂(n-$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$)水溶液及非水溶液的表面张力随浓度的变化。可以看出，在非水溶液中，浓度增加至一定程度后，表面张力明显上升，而不是像在水溶液中那样一开始就急剧下降。至于表面活性剂非水溶液的电导，由于离子表面活性剂在低介电常数的溶剂中（特别是非极性烃类）不易电离，自然也就不能用作常规研究方法了。

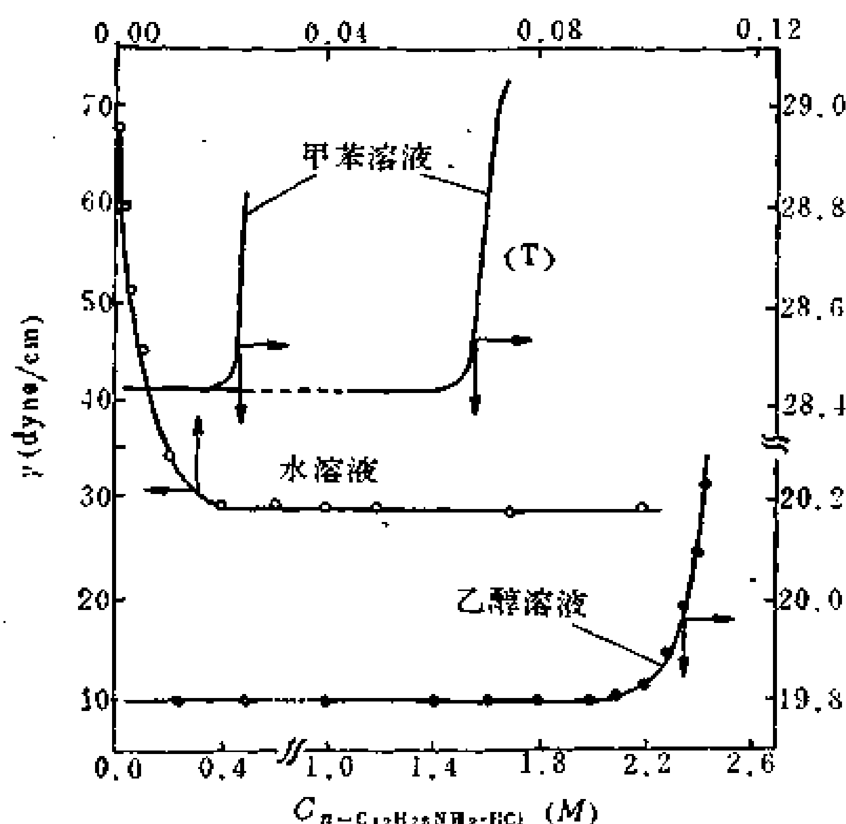


图4.30 n-$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$ 溶液的表面张力(50℃)以及(n-$C_{12}H_{25})_3N \cdot HBr$甲苯溶液的表面张力(20℃，曲线T)[121]

非水溶液胶团的形成，一般认为受两种因素制约。一个因素是胶团核心离子对的偶极子间的相互吸引作用，它使表面活性剂分子聚集成胶团；另一个因素则为分子的空间阻碍，它限制了胶团的形成，这也是非水溶液中胶团聚集数不大的原因之一。

实验中曾发现，离子表面活性剂的反离子或表面活性离子本身，或两个离子皆有较大的体积时，在非水溶液中不易形成胶团。表 4.16 及表 4.17 中列出的在苯液中的一些化合物的聚集数即与上述分析相符。表 4.16 中，三个“尾巴”的三辛胺硫酸盐，

表4.16 一些有机胺硫酸盐在苯中的胶团量与聚集数
（光散射法[123]）

有机胺硫酸盐	胶团量	聚集数
$(n\text{-}C_8H_{17})_3N$	890	1
$(CH_3CHCHCH_2CH_2CH)_2NH$（支链：H_3C，CH_3，$i\text{-}C_4H_9$）	3600	4
$(n\text{-}C_8H_{17})_2NCH_3$	7500	9
$CH_3(CH_2)\text{-}CHCHCH_2CH_2$（支链：$C_2H_5O$，$C_5H_{11}$，$C_2H_5$）	7800	11
$(n\text{-}C_{10}H_{21})_2NH$	28000	38

表4.17 一些化合物在苯溶液中的聚集数n（凝固点降低法[124]）

化合物	n		
	$m=0.001$	$m=0.01$	$m=0.1$
Am_3NHPi	1.01	1.07	1.58
Bu_3NHPi	1.01	1.07	—
Bu_3NHI	1.12	1.4	—
$AgClO_3$	1.15	1.7	—
Am_4NPi	1.3	—	—
Am_4NCNS	3.2	7.8	25.8
Bu_4NCNS	2.4	4.2	20.8
Bu_4NClO_4	3.0	5.0	—
$AmBu_3NI$	3.1	4.4	17.6
$OctBu_3NHCOO$	10.7	21.5 ($m=0.003$)	

注：Am——戊基，Bu——丁基，Oct——辛基，Pi——苦味酸根。

由于体积庞大，阻碍了缔合；其余各种胺盐的聚集数亦基本上随分子体积而下降。表 4.17 中，苦味酸根体积较硫氰酸根，高氯酸根及碘离子大，不易缔合，故 Am_4NPi 的聚集数较 Am_4NCNS 小，甚至小于 Bu_4NCNS、Bu_4NClO_4 及 $AmBu_3NI$。这些化合物还不能算作典型的表面活性剂；只有 $OctBu_3NHCOO$ 才是典型的长碳氢链表面活性剂，并且在 0.003m 的稀溶液中就发生聚集数相当大的缔合，形成胶团。

根据实验结果的分析，对于表面活性剂在非水溶液中的胶团，提出了如图4.31所示的模型：(a) 为小胶团。聚集数较大的胶团则由于空间限制，不可能按(a)样式排列，而只能采取(b)的形式。图4.32表示一种中等大小的胶团模型，其中表面活性剂的金属离子是二价(Ca^{2+})，形成的胶团呈长圆体形，由十二个分子组成，亦即在胶团中有二十四个二壬基萘磺酸根。

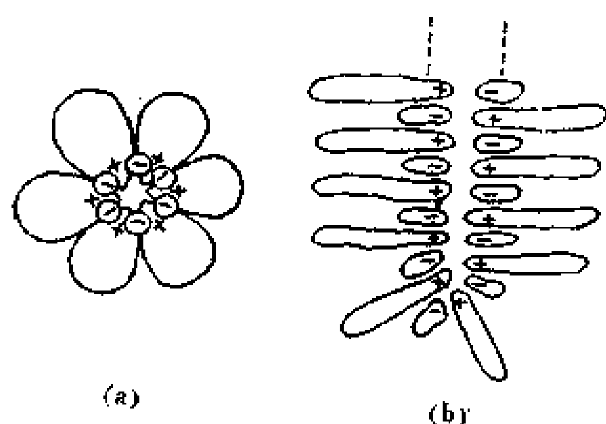
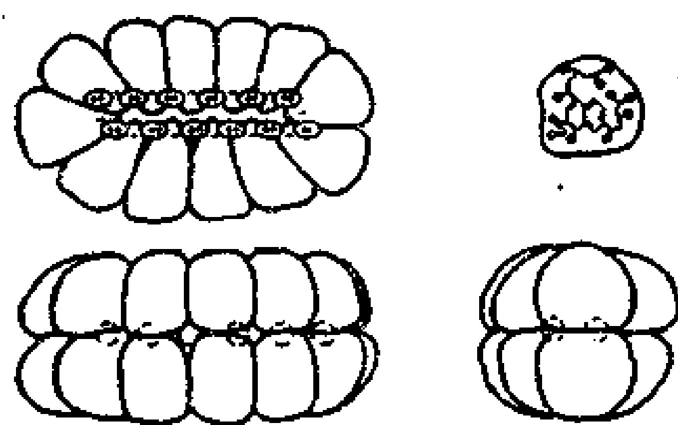


图4.31 非水溶液中的胶团模型（横截面）


图4.32 二壬基萘磺酸钙在十二烷溶液中的胶团[110]

表中所列数据为一些典型化合物在非水溶剂（主要是非极性的）中的胶团聚集数。其中有些数据，尤其是早期的一些工作，由于样品不纯（特别是非离子表面活性剂），得出的结果往往有较大偏差。另外，不同方法得出的结果也有较大差异。例如，蒸气压降低法与光散射法对

表4.18 一些表面活性剂在有机溶剂中的聚集数

化合物	溶剂	温度(℃)	浓度(%)	聚集数	方法*	参考文献
$(C_7H_{15}COO)_2Zn$	甲苯	111	无限稀	6.3	eb	[126]
$(C_7H_{15}COO)_2AlOH$	苯	30	0.08—0.3	200—370	vp	[126]
$(C_{11}H_{23}COO)_2Zn$	甲苯	111	0.6—1.9	5—6	eb	[127]
$(C_{11}H_{23}COO)_2AlOH$	苯	30	0.02—0.4	200—920	vp	[126]
		20	0.01—1	6—573	vp	[128]
		50	0.01—1	10—681	vp	[128]
$C_9H_{19}COOLi$	异辛烷	32	0.2—0.6	37—96	vp	[129]
		室温	<1	149	ls	[129]
	苯	32	0.15—0.6	52—63	vp	[129]
$(C_{11}H_{23}COO)_3Fe$	甲苯	111	0.3—3	2	eb	[125]
琥珀酸二丁酯磺酸钠	苯	40	0.4—4	9—25	vp	[130]
苯琥珀酸二已酯磺酸钠	苯	40	0.4—3	10—19	vp	[130]
琥珀酸二辛酯磺酸钠	苯	40	0.4—4	9—18	vp	[130]
琥珀酸二癸酯磺酸钠	苯	40	0.4—3	9—18	vp	[130]
琥珀酸二十二烷基酯磺酸钠	苯	40	0.4—3	4—17	vp	[130]
琥珀酸二（2-乙基己基）酯磺酸钠	苯	40	0.4—4	9—14	vp	[130]
	异辛烷	40	0.4—4	<21	vp	[130]
	异辛烷	25	1—7	20—28	ls	[131]
	苯	28	1—3	23	ls	[132]

（续）

化合物	溶剂	温度(℃)	浓度(%)	聚集数	方法*	参考文献
	环己烷	28	1—3	45—65	ls	[132]
	四氯化碳	40	0.4—4	20	vp	[130]
	环己烷	37	无限稀	90	ws	[133]
二壬基萘磺酸锂	苯	35	0.5—6	7	vp	[134]
二壬基萘磺酸钠	苯	35	0.5—10	7	vp	[134]
二壬基萘磺酸铯	苯	35	0.5—5	6	vp	[134]
二壬基萘磺酸钡	苯		1—5	5	vp	[134]
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_2H_5COO^-$	苯	30		5±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_3H_7COO^-$	苯	30		3±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_5H_{11}COO^-$	苯	30		3±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_8H_{17}COO^-$	苯	30		3±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_{11}H_{23}COO^-$	苯	30		7±1	NMR	[52]
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_{13}H_{27}COO^-$	苯	30		3±1	NMR	[52]
$C_{12}H_{25}NH_3^+C_2H_5COO^-$	苯	5	5	5.6	cr	[135]
十二胺油酸盐	苯	5	5	3	cr	[135]
$C_{18}H_{37}NH_3^+C_7H_{15}COO^-$	环己烷	30	0.3—5	3.1	vp	[104]
		40	0.3—5	3.0	vp	[104]
		50	0.3—5	2.6	vp	[104]
$[(C_8H_{17})_2N^+H_2]_2SO_4^=$	苯	5	0.3—6.7	1.0—2.8	cr	[121]
$[(C_{10}H_{21})_2N^+H_2]_2SO_4^=$	苯		0.2—1.1	38	ls	[123]

(续)

化 合 物	溶 剂	温度(℃)	浓度(%)	聚集数	方 法*	参考文献
$[(C_8H_{17})_3N^+H]_2SO_4$	苯		1—6	1	ls	[123]
$[(C_8H_{17})_3N^+H]HSO_4^-$	苯		2—8	2	ls	[123]
$(C_{12}H_{25})_2NH \cdot HBr$	甲苯	50	0.1—1	2.6—2.9	vp	[136]
	氯苯	50	0.1—1	1.7—2.7	vp	[136]
$(C_{12}H_{25})_3N \cdot HBr$	氯苯	50	0.3—5	1.0—1.2	vp	[136]
	甲苯	50	0.2—5	1.1—1.7	vp	[136]
$(C_{12}H_{25})_4N^+ \cdot Br^-$	甲苯	50	0.3—3	2.1—12.6	vp	[136]
	氯苯	50	0.3—3	1.1—2.3	vp	[136]
$C_{12}H_{25}(C_3H_7)N^+(CH_3)_2Br^-$	苯	40	0.3—3	2—9	vp	[130]
$C_{12}H_{25}(C_3H_7)N^+(CH_3)_2I^-$	苯	40	0.3—3	3—8	vp	[130]
$C_{12}H_{25}(C_3H_7)N^+(CH_3)_2Cl^-$	苯	40	0.3—3	4—12	vp	[130]
$(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$	苯	50	4	6.5	ws	[137]
$(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2Br^-$	苯	50	4	6	ws	[137]
$(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2I^-$	苯	50	4	5.5	ws	[137]
n-$C_{12}H_{25}O(EO)H$	苯	室温	<1.2	1	ls	[51]
n-$C_{12}H_{25}O(EO)_2H$	苯	室温	<1.2	34	ls	[51]
n-$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	苯	48	0.06—0.3	1.22	vp	[138]
n-$C_{13}H_{27}O(EO)_6H$	苯	室温	<1.2	99	ls	[51]
n-$C_{14}H_{29}O(EO)_6H$	苯	48	0.08—0.3	1.1	vp	[138]
	乙醇	48	0.2—0.5	0.8	vp	[138]

（续）

化合物	溶剂	温度(℃)	浓度(%)	聚集数	方法*	参考文献
C_9H_{19}—⌬—$O(EO)_6H$	苯	37		2	ws	[133]
C_9H_{19}—⌬—$O(EO)_7H$	苯			2	ws	[133]
$C_{12}H_{25}O(EO)_9H$	苯	50	6	1	cr	[139]
	环己烷	20	6	4	cr	[139]
α-甘油单酯						
癸酸酯	苯	室温	0.2—1	42	ls	[50]
癸酸酯	苯	30	0.15—1.5	1—1.2	vp	[140]
月桂酸酯	苯	室温	0.2—1	73	ls	[50]
棕榈酸酯	苯	室温	0.2—1	15	ls	[50]
硬脂酸酯	苯	室温	0.2—1	11	ls	[50]
硬脂酸酯	苯	37	0.2—4	1—1.5	vp	[141]
油酸酯	苯	20	0.01—0.06	19	ls	[142]
亚油酸酯	苯	20	0.01—0.07	15	ls	[142]
蓖酸酯	苯	20	0.01—0.09	50	ls	[142]

* eb——沸点升高法；vp——蒸气压法；ls——光散射法；cr——凝固点降低法；ws——水加溶法；NMR——核磁共振法。

同一体系的测量结果就不同。其主要原因在于，光散射法对杂质质点的存在极为敏感，因而测出的胶团聚集数往往偏高。当然，二种方法求出胶团量有所不同，前者是数均分子量，而后者为重均分子量。显然，由于胶团大小有一定分布，两种分子量不相等同。此外，此类非水溶液中溶质溶解平衡的建立常常较慢。例如用光散射法测定琥珀酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠溶液胶团量时曾发现，陈化溶液比新配溶液测定结果小一个数量级，但却与蒸汽压法对新溶液测出的数均胶团量相同[143]。在非离子表面活性剂的苯溶液中，也发现存在同样的实验方法偏差。表中所列出的 $n\text{-}C_{12}H_{25}O(EO)_nH$， $n\text{-}C_{13}H_{27}O(EO)_6H$ 及 $n\text{-}C_{14}H_{29}O(EO)_6H$ 用上述两种方法求出的聚集数之间确实有很大差别。对照分析表中其余化合物用光散射法与其它方法求出的数据，上述差异明显可见。

上述情况表明，非水体系中胶团聚集数的测量并非易事，还须在理论上和实验上不断改进。仅用一种实验方法求出的数据，尚不足以为最终结论之根据，还应采用多种实验方法，反复分析探讨，不断改进，以求取得平行可靠的实验结果。

对于影响非水溶液中胶团聚集数的因素，目前了解得还很不够，下述经验规律仅为几个简单，显而易见方面的初步总结。

根据胶团形成的质量作用定律，增加表面活性剂的浓度将使聚集数增加。与此相反，增加表面活性剂浓度还会使整体的极性增加，从而引起偶极子-偶极子间的作用减弱。表面活性剂浓度变化对聚集数的影响，即取决于此二作用的平衡。重金属脂肪酸皂，琥珀酸二酯磺酸钠，二烷基萘磺酸盐及芳香硬脂酸盐在苯及其它烃类溶剂中的平均聚集数，当浓度达到 5×10^{-4}—$1\times10^{-3}M$ 后，就逐渐减小。但在有的情形中，如琥珀酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠溶液，浓度增加时粘度并不改变，这表示胶团的平均聚集数是恒定的。在阳离子表面活性剂的烃溶液体系中，一般没有聚集数随浓度增加而变平的现象。表中列出的大多数体系（烷基

胺盐)，聚集数随溶质浓度逐渐上升，有的在一定浓度时还会出现最大值。例如，三烷基胺盐在苯中的聚集数就显示出从最大值8降至2（接近饱和时）的现象。这种溶液，其极性随盐浓度增加而增加，可能为聚集数随浓度增加而降低的原因。

从表面活性剂的结构考虑，一些羧酸皂(Mg,Zn,Cu皂等)、琥珀酸酯磺酸钠的聚集数随碳原子数增加而减小，但二烷基萘磺酸钠及卤化二烷基二甲基铵则稍有增加。非离子表面活性剂的聚集数与亲水，亲油基大小皆有关。亲油基碳原子数相同时，亲水基（一般为聚氧乙烯链）越大者越容易形成胶团，相应地胶团聚集数也越大。对于不同类型的表面活性剂，若碳原子数相同，则在非水溶液中胶团聚集数的大小次序是非离子表面活性剂<阳离子表面活性剂<阴离子表面活性剂[130]。图4.33表明两类表面活性剂的碳氢链长对非水溶液胶团聚集数的影响。应该注意到，在非水溶液中，表面活性剂缔合的趋势与其溶度并无直接联系（而这种联系在水溶液中则相当明显）。例如，胺盐在烃中的溶度大小次序是，叔胺>仲胺>伯胺，但仲胺盐却是在各种溶剂中的聚集数最大者。又如，脂肪酸锌在有机溶剂中的临界溶解温度（即溶度突然上升时的温度，参看图4.34)，与水溶液中的Krafft点相似，以碳氢链较长者居高。但碳氢链较长的锌皂，其胶团聚集数与链较短者相比反而更小些（参看表4.18中的数据，并与图4.34对照)。此外，用沸点升高法研究甲苯溶液中锌皂的分子聚

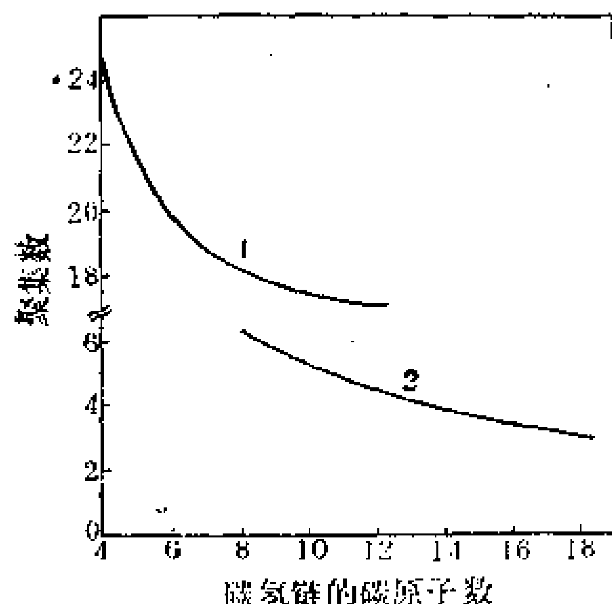


图4.33 表面活性剂的碳氢链长对聚集程度的影响

1. 琥珀酸烷基酯磺酸钠(40℃苯溶液)；
2. 脂肪酸锌（111℃，甲苯溶液)。

集情况时发现，在临界溶解温度以上和以下的溶液中，胶团皆存在，且聚集数都在6左右。由此可见，聚集程度与溶度之间并无必然联系。

非水溶剂种类繁杂，对于非水溶液中溶剂的作用，不可能予以合理归纳。在此，仅选择表面活性剂在其中易于缔合成胶团的溶剂，对其影响予以简单讨论。图4.35及4.36表示出几种不同溶剂分别对 $(n\text{-}C_{12}H_{25})_3N^+H\cdot Br^-$ 和癸酸 α-甘油单酯聚集程度的影响。在这几种没有偶极矩的非极性溶剂中，琥珀酸二酯磺酸钠、二烷基萘磺酸钠、烷基胺盐、以及聚乙二醇型非离子表面活性剂，也有相似的情况。脂肪烃与芳烃等不同溶剂对聚集数的不同影响，可归之于不同的溶剂化作用：脂肪烃的溶剂化作用较低，而芳烃及 CCl_4 则由于芳烃的 π 电子以及卤代烷的 $C^+—Cl^-$ 键的效应，而显示出较高的溶剂化作用。而溶剂化作用则使表面活性剂分子的偶极

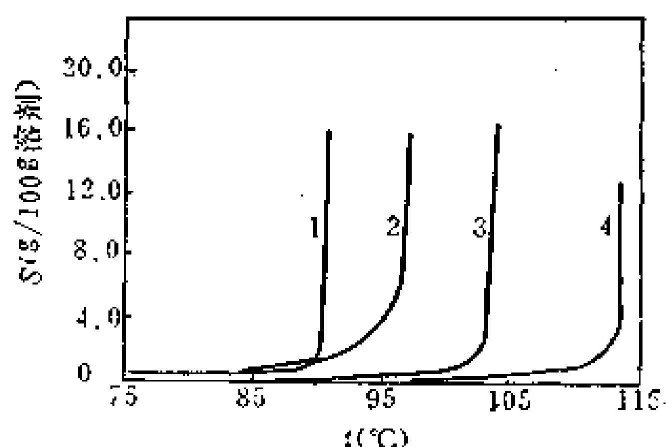


图4.34 锌皂在有机溶剂中的溶度[119]
1.月桂酸锌(在甲苯中)；2.硬脂酸锌(在甲苯中)；3.硬脂酸锌（在十八醇中)；4.硬脂酸锌（在月桂酸中)。

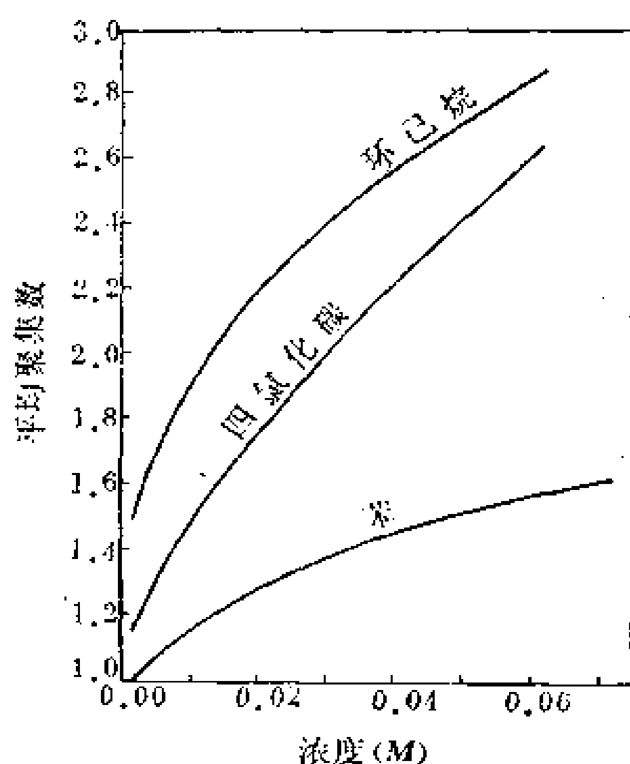


图4.35 $(n\text{-}C_{12}H_{25})_3N^+H\cdot Br^-$ 在不同溶剂中的聚集数与浓度的关系

矩受到屏蔽，以致相互缔合趋势减弱，而更倾向处于溶剂化的单体状态。显然对于极性较弱的非离子表面活性剂，此种效应较小。

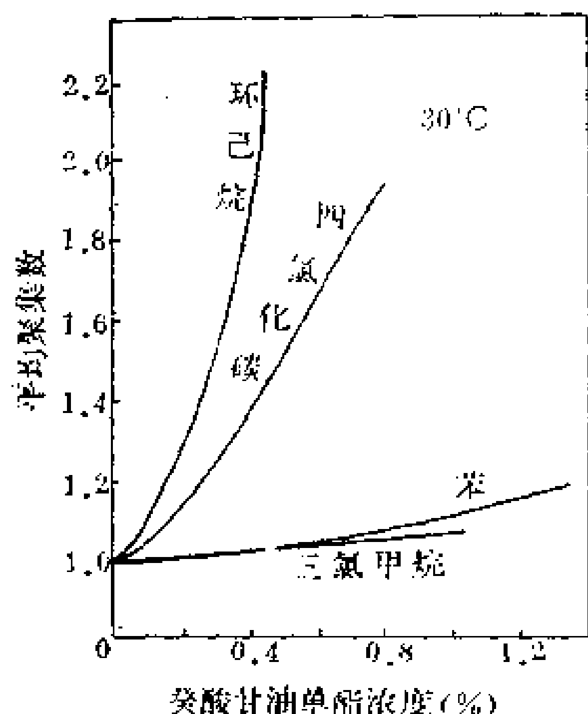


图4.36 癸酸α-甘油单酯在各种溶剂中的平均聚集数

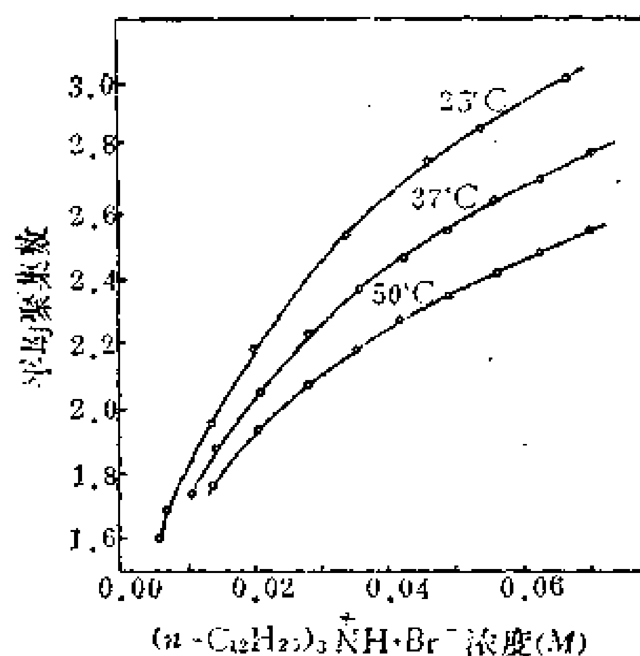


图4.37 $(n\text{-}C_{12}H_{25})_3N^+H\cdot Br^-$苯溶液在不同温度时的聚集数[121]

缔合过程的热效应（放热）使温度对表面活性剂在非水溶液中的聚集度产生明显的影响。在一般体系中，表面活性剂的聚集数总是随温度上升而降低。烷基胺盐，琥珀酸二酯磺酸盐、芳基磺酸盐及脂肪酸α-甘油单脂在烃类溶剂中的聚集数随温度的变化即符合上述规律[121]。卵磷脂这种天然表面活性剂在苯溶液中的聚集数随温度的变化情况也是如此：在0.07—1%的浓度范围内，25℃及40℃时的平均聚集数分别为73及55；如浓度小于0.07%，25℃及40℃时平均聚集数分别为4及2.2（以上数据为蒸气压降低法测得）。图4.37表明温度对典型的阳离子表面活性剂 $(n\text{-}C_{12}H_{25})_3N^+H\cdot Br^-$ 在苯溶液中的聚集数的影响。同时，从图中还可以

看出聚集程度随浓度增加而变大的明显趋势。还应该指出，表示溶剂对聚集数影响的图 4.35 和图 4.36 也同时表明了平均聚集数随表面活性剂浓度的变化趋势。

表面活性剂非水溶液是否与水溶液相似，也存在性质突变的溶液浓度（即 cmc），目前尚有争论。已经知道，当表面活性剂浓度极低时，在非水溶液中，不会发生缔合，表面活性剂以单分子或单离子对的形式存在。很多精确的实验证明，在相当低的浓度（例如 10^{-7}—$10^{-6}M$）时，芳基硬脂酸钠及钙、二烷基萘磺酸盐、重金属含氧酸盐、烷基胺盐以及脂肪酸甘油单酯等在烃类溶剂中即有缔合发生，就不是完全的单体。在如此稀的浓度，一般的物理化学方法本身的可靠性很差，不容易确定 cmc的存在。此外，自胶团聚集数的研究知道，聚集数在相当宽的浓度范围内随溶液浓度明显变化。因此，要确定出一个明显的 cmc 是不容易的。图 4.38 及 4.39表示用光谱方法测定 cmc 的几个例子。可以看出，用以确定 cmc的转折点不够明显，在个别情形中，实验数据也嫌不足。在图4.39中，所用的表面活性剂皆为非离子型，“Span40”为失水山梨醇单棕榈酸酯，“Renex 36”为十三醇聚氧乙烯醚（六个环氧乙烷的加成物）。自

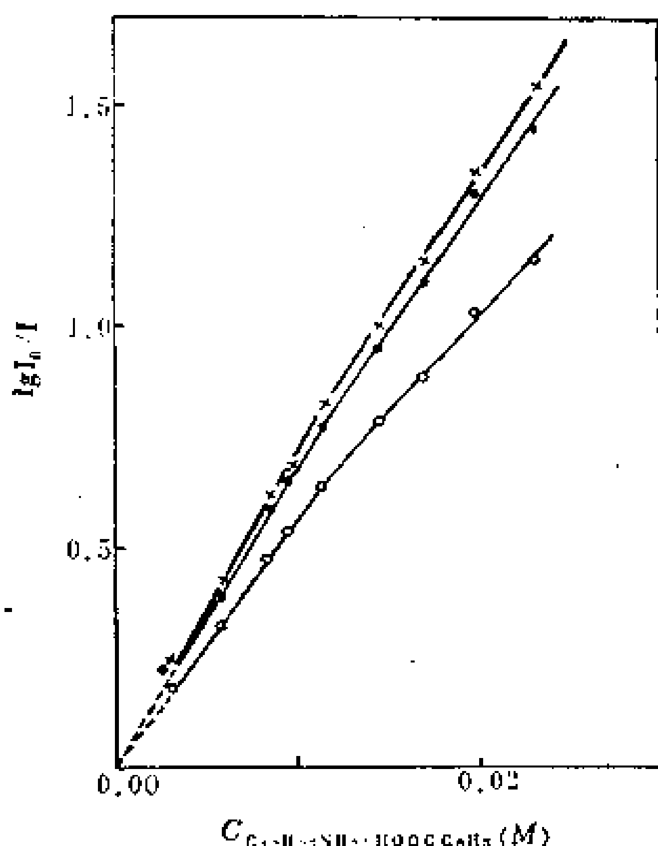


图4.38 $C_{12}H_{25}NH_2\cdot HOOCC_6H_5$ 环己烷溶液的光吸收与浓度的关系

×：270nm；○：277nm；●：363nm。

图中得出cmc分别为0.66克/100毫升及0.075克/100毫升。尽管非水溶液中，表面活性剂cmc的准确测定存在不同程度的困难，但作为表面活性剂物理化学性质的一种表现，仍不失其参考价值。现将过去工作中积累的部分数据列于表4.19中，作为参考。

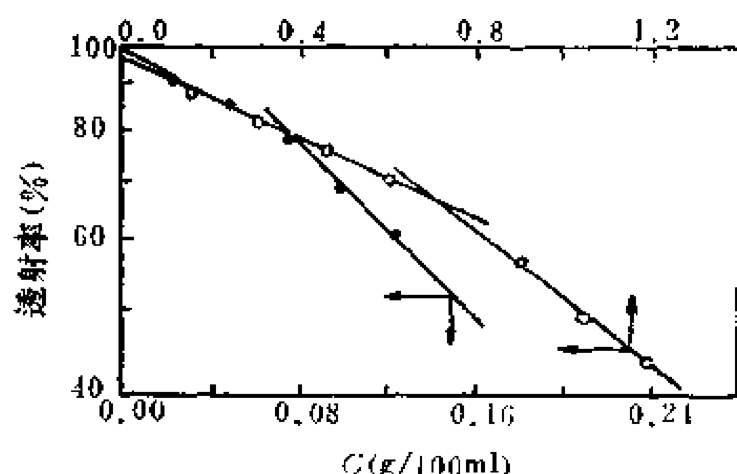


图4.39 表面活性剂苯溶液（含 I_2）的透射率与浓度的关系（光波长：360nm）
○:"Span 40"; ●:"Renex 36".

像在水溶液中一样，表面活性剂在非水溶液中也能缔合成胶团（不管胶团的大小如何以及胶团是不是多分散的）。因而，它们也就有可能将某些物质加溶到其非水溶液中。与洗涤作用中的"干洗"过程相似，其加溶过程中的一个重要作用，就是把水溶液以及一些不易溶于油的物质加溶到有机溶剂中。对于非水溶液中加溶作用的研究，一般大多限于小的极性分子，特别是水，在烃类或氟化烃类溶剂中的加溶。此外，对有机酸类加溶的研究，则与燃料油及润滑油中的防腐蚀有关系。小极性分子或水的加溶，发生于胶团的极性内核中，极性基在核内，而亲油基则朝向溶剂中。在常用的表面活性剂中（需要能溶于非水溶剂，特别是非极性的或弱极性溶剂），阴离子型的有脂肪酸胺皂、双烷基萘磺酸盐及琥珀酸二酯磺酸盐等；阳离子型的有十二胺的羧酸盐、卤化双十二烷基甲基铵等；非离子型中相当多数能溶于芳香烃及脂肪烃（在后者中溶解不多），故限制较少。在离子表面活性剂的胶团溶液中，小极性分子加溶作用之发生，主要是由于加溶物与在胶团内核中的表面活性剂反离子之间的离子-偶极子的相互作用，以及加溶物与表面活性离子（极性基）之间较弱的相互作用（如氢键形成）。在非离

表4.19 一些表面活性剂在非水溶液中的cmc

化合物	溶剂	温度(℃)	cmc(M)	方法*	参考文献
n-$C_4H_9N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(4.5—5.5)\times10^{-2}$	H-NMR	[53]
	四氯化碳	30	$(2.3—2.6)\times10^{-2}$	H-NMR	[53]
n-$C_6H_{13}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(2.2—3.2)\times10^{-2}$	H-NMR	[53]
	四氯化碳	30	$(2.1—2.4)\times10^{-2}$	H-NMR	[53]
n-$C_8H_{17}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(1.5—1.7)\times10^{-2}$	H-NMR	[53]
	四氯化碳	30	$(2.6—3.1)\times10^{-2}$	H-NMR	[53]
n-$C_{10}H_{21}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(8—10)\times10^{-3}$	H-NMR	[53]
	四氯化碳	30	$(2.2—2.7)\times10^{-2}$	H-NMR	[53]
n-$C_{12}H_{25}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(3—7)\times10^{-3}$	H-NMR	[53]
	四氯化碳	30	$(2.1—2.5)\times10^{-2}$	H-NMR	[53]
	苯	10	2×10^{-3}	ws	[120]
	苯	26	2×10^{-3}	ws	[120]
	苯	40	5×10^{-3}	ws	[120]
n-$C_{18}H_{37}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	26	8×10^{-3}	ws	[120]
	苯	40	1×10^{-3}	ws	[120]
n-$C_{12}H_{25}N^+H_3C_3H_7COO^-$	苯	10	3×10^{-3}	ws	[120]
	苯	26	1.8×10^{-2}	ws	[120]
	苯	40	2.0×10^{-3}	ws	[120]
	四氯化碳	26	1.0×10^{-1}	ws	[120]
	环己烷	26	3×10^{-3}	ws	[120]

（续）

化　合　物	溶　剂	温度(℃)	cmc(M)	方　法*	参考文献
	环己烷	30	5.1×10^{-3}	vp	[120]
	环己烷	40	7.8×10^{-3}	vp	[120]
	环己烷	50	1.16×10^{-2}	vp	[120]
n-$C_{12}H_{26}N^{+}H_3C_7H_{15}COO^{-}$	苯	10	2.0×10^{-2}	ws	[120]
	苯	26	2.5×10^{-2}	ws	[120]
	苯	40	2.5×10^{-2}	ws	[120]
		26	4.5×10^{-2}	ws	[120]
	环己烷	26	2.0×10^{-2}	ws	[120]
	环己烷	30	3.8×10^{-3}	vp	[120]
	环己烷	40	5.5×10^{-3}	vp	[120]
	环己烷	50	8.4×10^{-3}	vp	[120]
n-$C_{18}H_{37}N^{+}H_3C_7H_{15}COO^{-}$	环己烷	30	5.7×10^{-3}	vp	[120]
	环己烷	40	6.7×10^{-3}	vp	[120]
	环己烷	50	8.8×10^{-3}	vp	[120]
n-$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)I$	苯	20	7×10^{-5}	DAds	[144]
二壬基萘磺酸钠	苯	25	10^{-4}—10^{-7}	Fd	[145]
二壬基萘磺酸钡	苯	25	10^{-6}—10^{-7}	Fd	[145]
$C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2OCOCH_2$	苯	20	2.0×10^{-3}	DAds	[144]
$C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2OCOCH$	四氯化碳	20	6.0×10^{-4}	DAds	[144]
SO_3Na	苯	—	3×10^{-3}	ls	[8]

(续)

化合物	溶剂	温度(℃)	cmc(M)	方法*	参考文献
	环己烷	—	1.6×10^{-3}	ls	[8]
	环己烷	25	$(0.95—1.1)\times10^{-3}$	UV	[8]
n-$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2OH$	苯	—	7.6×10^{-3}	ls	[51]
n-$C_{13}H_{27}(OC_2H_4)_6OH$	苯	—	2.6×10^{-3}	ls	[51]
琥珀酸二已酯磺酸钠	环己烷	25	$(1.1—1.9)\times10^{-2}$	UV	[9]
琥珀酸二壬酯磺酸钠	环己烷	25	$(6.5\times8.4)\times10^{-3}$	UV	[9]
琥珀酸二月桂酯磺酸钠	环己烷	25	4.0×10^{-4}	UV	[9]
琥珀酸二(十三烷基)酯磺酸钠	环己烷	25	$(0.9—1.2)\times10^{-3}$	UV	[9]
n-$C_4H_9N^+H_3C_2H_5COO^-$	氯苯	30—36	$(1.1—1.3)\times10^{-1}$	H-NMR	[146]
n-$C_6H_{13}N^+H_3C_2H_5COO^-$	氯苯	30—36	$(8—10)\times10^{-2}$	H-NMR	[146]
n-$C_8H_{17}N^+H_3C_2H_5COO^-$	氯苯	30—36	$(5—5.5)\times10^{-2}$	H-NMR	[146]
癸酸α-甘油单酯	氯苯	28—30	0.25 g/l	ls	[50]
月桂酸α-甘油单酯	氯苯	28—30	1.0 g/l	ls	[50]
棕榈酸α-甘油单酯	氯苯	28—30	0.6 g/l	ls	[50]
硬脂酸α-甘油单酯	氯苯	28—30	1.6 g/l	ls	[50]
C_9H_{19}—⟨⟩—$O(C_2H_4O)_9H$	甲酰胺	27.5	1.57×10^{-2}**	ST	[147]
(Igepal CO-630)	甲酸	27.5	4.5×10^{-1}**	ST	[147]
	乙二胺	27.5	3.39×10^{-1}**	ST	[147]
	乙醇胺	27.5	1.53×10^{-2}**	ST	[147]
	乙二醇	27.5	1.25×10^{-2}**	ST	[147]

（续）

化　合　物	溶　剂	温度(℃)	cmc(M)	方　法*	参考文献
	甘　油	27.5	8.7×10^{-5}**	ST	[147]
	1.3-丙二醇	27.5	6.3×10^{-2}**	ST	[147]
	1.4-丁二醇	27.5	1.6×10^{-1}**	ST	[147]
n-$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)^+Br^-$	乙 二 醇	27.5	0.55 m	ST	[148]
n-$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	乙 二 醇	27.5	0.25 m	ST	[148]
n-$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$	乙 二 醇	27.5	0.23 m	ST	[148]

* H-NMR——核磁共振法；ws——水加溶法；vp——蒸气压法；DAds——染料吸附法；ls——光散射法；UV——紫外吸收光谱法；ST——表面张力法；Fd——萤光法。

** 摩尔分数。

子表面活性剂的非水溶液中，则是由于聚氧乙烯链的氧原子与小极性分子的相互作用。

在烃类溶剂中加溶的水量，大致随表面活性剂的浓度，反离子的价数以及烃基链长而增加。饱和的直链表面活性剂加溶的水量较有双键或有支链者少，这可能是由于前者形成的胶团比后者紧密结实之故[149,150]。加溶作用主要是由于离子-偶极子的相互作用，故在同价表面活性剂的反离子中，离子半径小的作用较强，加溶的水量应较多。表4.20中的数据表明：在表面活性离子相同的三种表面活性剂中，氯离子最小，故有较大的水加溶量；碘离子最大，故有最小的水加溶量。

表4.20 100克0.1m溶液中(30℃)加溶的水量(克)

表面活性剂	C_6H_6	$Cl_2C=CCl_2$
$(n\text{-}C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2Cl$	1.15	0.90
$(n\text{-}C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2Br$	0.74	0.63
$(n\text{-}C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2I$	0.45	0.25

加入一般电解质会显著降低离子表面活性剂加溶水的能力；与表面活性离子电荷相反的离子有较大的作用。这种现象可用双电层的压缩、表面活性离子头之间的互斥性减弱从而相互靠得更紧，使加溶水的空间减少来解释。自此种离子头互斥性的考虑，可预见到温度增加会引起离子表面活性剂对水加溶能力的增加[151]。

不同溶剂对加溶水的影响也不同。一般情况是，溶剂的极性越大则加溶水的能力越小。这是因为极性越大，则溶剂越容易与表面活性剂的极性头结合，而水与极性头的结合则相对减少。同时，在极性较大的溶剂中，胶团聚集数较小，也不利于水之加溶[149]。

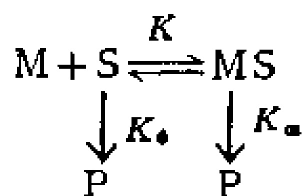
非离子表面活性剂在非水溶剂中对水的加溶能力随表面活性

剂浓度及聚氧乙烯链长而增[152,153]。当温度增加时，水的加溶量就急剧增加[154]。与离子表面活性剂相比，非离子表面活性剂加溶水的能力受电解质的影响要小得多，而且电解质阴离子的作用比阳离子大得多（更易减小加溶水的能力）。以 Na_2SO_4、NaCl、$MgCl_2$、$AlCl_3$ 为例，由 Na_2SO_4 至 $AlCl_3$，随其水化离子半径逐渐增加，它们对表面活性剂加溶水的能力的影响依次减弱。在此，起主要作用的是盐析效应，它破坏了被加溶的水分子与聚氧乙烯链中的氧原子之间所形成的氢键[155]。

4.9 胶团催化作用

由于表面活性剂具有亲油-亲水的独特的两亲分子结构，因而它们在溶液中表现出形成胶团的特殊性质。胶团的存在使介质的性质发生很大变化，也必然会影响介质中发生的化学反应。4.7节中叙述过的乳液聚合过程，就是表面活性剂胶团对聚合化应发生显著影响的一个典型例子。近年来，应用表面活性剂以影响、调节进而控制化学反应过程，特别是胶团对有机反应的催化作用，即胶团催化作用的研究工作，引起强烈的兴趣。此外，人们还注意到：胶团与球蛋白以及某些溶液中的高分子，在结构上有很多相似之处；胶团与细胞膜在某些方面亦相似；酶催化与胶团催化也有相似之处；这些情况皆促使胶团催化的研究得到较快地发展（参考 Cordes[156]，Fendler[9] 的专著及有关文集[157,158]。）

胶团催化的反应，可以用相似于酶催化的方法处理：



其中，M为胶团，S为基质（作用物），MS为胶团-基质复合物，P为反应产物，K_0 及 K_m 分别为在溶剂中及在胶团相中生成产物的速度常数，K 称为结合常数(即胶团催化反应的平衡常数)。

上反应的反应速度方程是

$$\frac{-d([S]+[MS])}{dt}=\frac{d[S]_t}{dt}=\frac{d[P]}{dt} \qquad (4.74)$$

及

$$\frac{d[P]}{dt}=K_0[S]+K_m[MS] \qquad (4.75)$$

$[S]_t$ 为基质在时间 t 的计算浓度。观察到的产物形成的总速度常数即为

$$K_p=\frac{-d[S]_t/dt}{[S]_t}=K_0F_0+K_mF_m \qquad (4.76)$$

F_0 及 F_m 为未复合的及复合的基质的分数。

平衡常数K可用浓度表示，也常用复合的与未复合的基质的分数来表示：

$$K=\frac{[MS]}{([S]_t-[MS])[M]}=\frac{F_m}{[M](1-F_m)}=\frac{F_m}{F_0[M]} \qquad (4.77)$$

在临界胶团浓度 cmc 以上时，假设表面活性剂单体浓度保持不变，则胶团的浓度为

$$[M]=(C_D-\text{cmc})/N \qquad (4.78)$$

C_D 为表面活性剂的总浓度，N 为聚集数。自式 (4.76) 及式 (4.77)可得

$$K_p=\frac{K_0+K_mK[M]}{1+K[M]} \qquad (4.79)$$

合并式 (4.78) 及式 (4.79)，则得

$$\frac{1}{K_0-K_p}=\frac{1}{K_0-K_m}+\left(\frac{1}{K_0-K_m}\right)\frac{N}{K(C_D-\text{cmc})} \qquad (4.80)$$

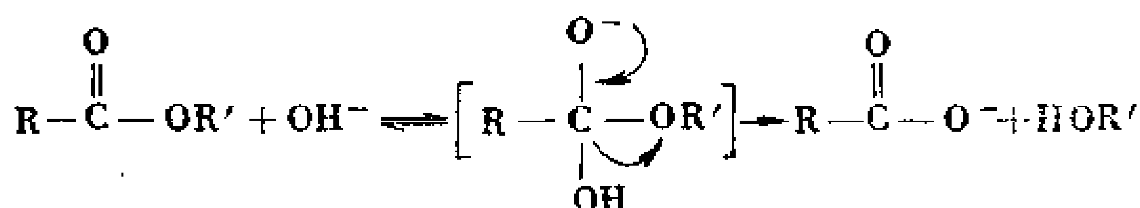
或

$$\frac{K_p-K_0}{K_m-K_p}=\frac{K(C_D-\text{cmc})}{N} \qquad (4.81)$$

以 $1/(K_0-K_p)$对 $1/K(C_D-\text{cmc})$作图，可计算出 K_m 及 K值：K_p 及 K_0 皆可自动力学实验求出，聚集数 N 则自其它实验中求出；于是，自图中的截距 $1/(K_0-K_m)$ 计算出 K_m， 再自斜率 $N/(K_0-K_m)$计算出 K。

在胶团溶液中，有机反应的速度增加或降低，决定于基质在胶团相中及在溶液内部的不同反应速度，以及基质在此二相中的分布(应注意，把胶团看作一相是一种模型化的假说)。胶团对有机反应速度的作用，基本上可归之于基质与表面活性剂聚集体之间的静电相互作用和疏水相互作用以及周围的水结构发生的变化。自简单的静电作用考虑，可以预计：阳离子表面活性剂胶团将增加亲核阴离子与未带电基质反应速度；阴离子胶团则降低此种反应速度；而非离子及两性离子胶团将对反应速度无作用或效应很小。

大多数实验结果与此预计相符。例如，在酯的水解中(碱性)



有机酯有可能被加溶于胶团中，而其酯基则处于胶团-溶液交界面区域。水解的中间物带有负电荷（由于 OH^-之加入），邻近的阳离子胶团的正电荷将使其稳定，易于生成；而阴离子表面活性剂胶团的负电荷则使其不稳定，不易形成；这就是阳离子表面活性剂及阴离子表面活性剂分别加快及抑制酯水解反应的原因。图4.40(a)及4.40(b)表明月桂酸钠及溴化十二烷基三甲基铵胶团溶液对一些硝基苯酚的脂肪酸酯的碱性水解反应的影响。如果以未加表面活性剂的反应速度为标准来比较，则可更清楚地看出胶团的影响。例如图4.40(a)中：K_p与K_0的比值，对于A近似为 1 以

至于小于1；对于 B 近似为0.12；而对 C 则更小，仅为0.03（皆小于1）。图4.40(b)中 A、B 及 C 的 K_p/K_o 值则分别为2、4及4（均大于1）[159]（K_o 为 $C=0$ 时之 K_p，K_p 则取图中的最低值与最高值）。

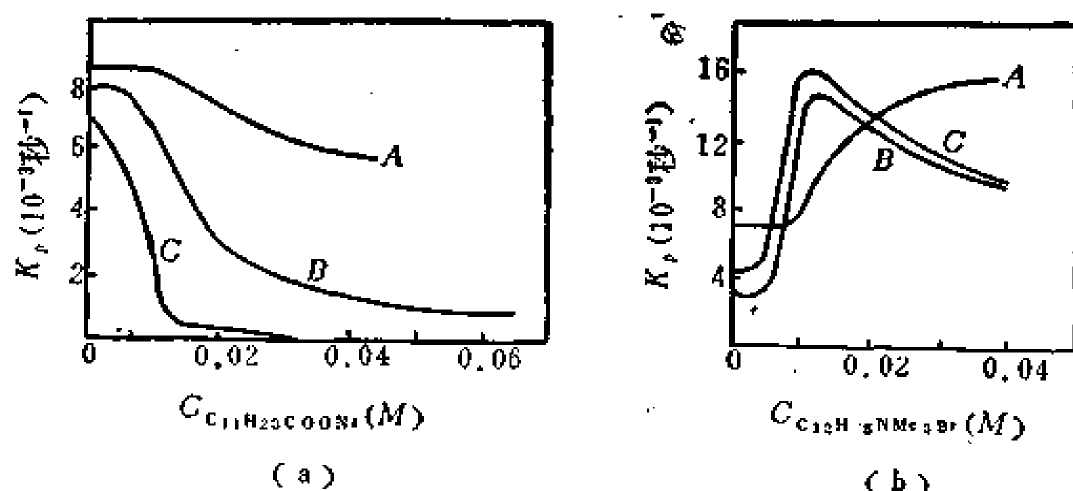


图4.40　水解反应速度与表面活性剂浓度之关系(50℃)

(a)pH=9.59，离子强度 $\mu=0.1$；(b)pH=10.49，$\mu=0.2$；

对-硝基苯酯：A—醋酸酯；B—十二烷二酸单酯；C—辛酸酯。

对于某些酯（如苯甲酸乙酯、丙酯）的碱性水解，阴离子表面活性剂及阳离子表面活性剂皆有抑制作用，这种效应往往归之于基质与胶团之间的结合常数较小（二者不易结合），或是基质以不适当的方式加溶于胶团中，使得反应剂远离基质的反应部位，反应不易进行。

对于酯的酸性水解反应，则是阴离子表面活性剂胶团起催化作用，而阳离子胶团有抑制作用。

长链烷基硫酸酯本身所形成的胶团，影响了它的水解。此种胶团带负电（例如典型的十二烷基硫酸钠），因此对于酸性水解反应有催化作用。同时，烷基碳原子数越多，则cmc越小，水解反应的速度常数就变大。另一方面，胶团的形成对于此类化合物的碱性水解却不利，对于中性水解反应则没有显著影响[22]。

带电的离子胶团不仅引起带相反电荷的反应物在胶团与溶液内部交界面上的富集，而且使其加溶，甚至加溶到胶团内部，这就使得反应物在溶液内部的活度减小。因此，表面活性剂浓度增加太多时往往会引起反应速度常数的降低，相应地在速度常数-表面活性剂浓度关系中，就会出现最大值[160]，如图4.41[161]所示。图中的横坐标 C_D 为各种表面活性剂的浓度。可以看出，每条曲线都有最大值。前面提到过的溴化十二烷基三甲基铵对不同水解物质的反应速度常数的影响，也有类似的情况（图4.40b）。

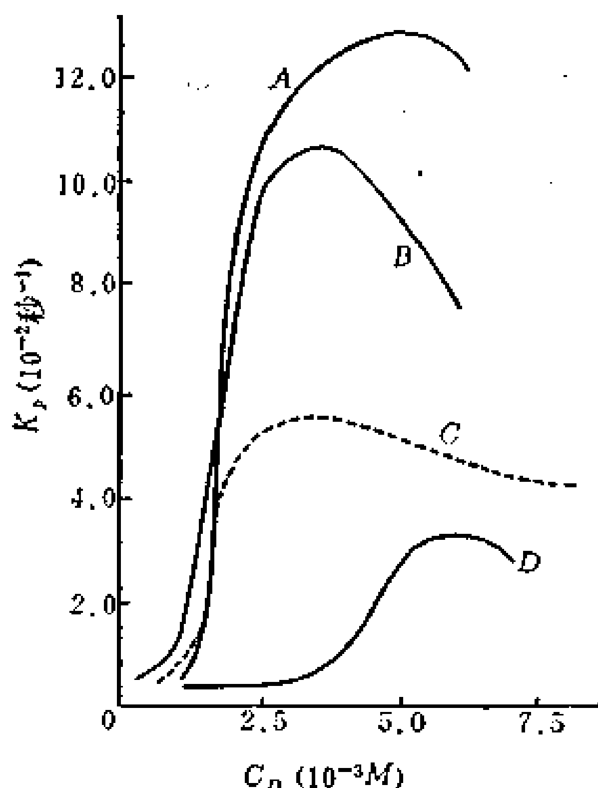


图4.41　对-硝基苯基二苯基磷酸酯与 0.01M NaOH 的胶团催化反应（25℃）[161]

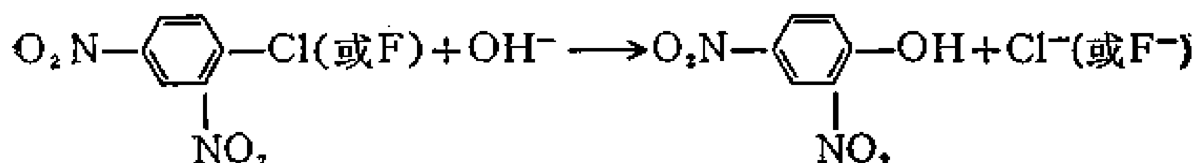
A．右旋$C_6H_5CH(OH)CH(CH_3)N^+(CH_3)_2C_{10}H_{21}Br^-$；

B．消旋$C_6H_5CH(OH)—CH(CH_3)N^+(CH_3)_2C_{10}H_{21}Br^-$；

C．$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$；

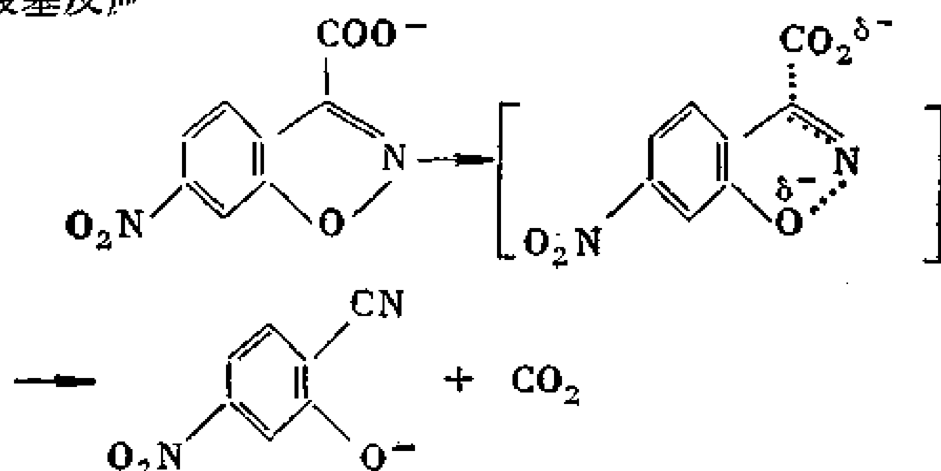
D．$C_6H_5CH(OCH_3)CH(CH_3)N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25}I^-$。

表面活性剂胶团对亲核有机取代反应亦有影响。在卤代烷与CN^-（或$S_2O_3^{2-}$）的反应中，例如 $RBr+CN^- \rightarrow RCN+Br^-$ 溴化十二烷基三甲基铵对此反应有促进作用，而十二烷基硫酸钠则有抑制作用。在CH_3Br与NaCN的反应中，有$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$存在时的K_p与K_0比值为13.9；而有$C_{12}H_{25}SO_4Na$时，则此比值小于1（为0.6）[162]。由此可见两种表面活性剂作用差别之大。芳香性亲核取代反应，也存在相似情况，以下反应为例：



对于氟的化合物，$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 胶团可增加其反应活性59倍（K_p/K_a为59），而$C_{12}H_{25}SO_4Na$则使活性减少2.5倍（K_a/K_p为2.5）[160]。对于氯的化合物，则反应活性相应地增加与减少82及13倍[163,164]。

胶团效应亦存在于各种离子反应及自由基反应中。例如，对于脱羧基反应



$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 胶团使其反应速度常数变大（增加约95倍），而$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 胶团却无影响[165,166]。$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 胶团还能使2-氰基-2-苯基醋酸酯的脱羧基反应速度增加约660倍[167]。关于苯甲醛及对-甲基苯甲醛在非离子表面活性剂溶液中的自由基氧化反应的研究表明，当表面活性剂的烷基链长增加时，对-甲基苯甲醛在胶团内的加溶量随之增加，其氧化速度也相应增加。与此相反，苯甲醛却由于在胶团中的加溶位置不同，其氧化速度不为表面活性剂链长变化所影响。上述看法也为光谱研究结果所证实：苯甲醛主要加溶于胶团的聚氧乙烯外壳区域之中，而对-甲基苯甲醛则在外壳及内部区域中皆加溶[168]。

相迁移催化

近年来，对于在界面上，在大分子环状化合物的空洞中以及

通过相界面迁移反应物的有机化学反应的研究日益广泛、深入。这些反应在很多方面与胶团催化反应很相似。

相迁移催化是指用少量试剂（如季铵盐）作为一反应物的载体，将此反应物通过界面迁移至另一相，使反应得以顺利进行的过程。此种试剂称为相迁移剂，在反应中并无消耗，实际为一种催化剂。溴代烷的氰基取代反应是一个典型的相迁移催化反应。

$$
\begin{array}{ccc}
 & R-Br+QCN \longrightarrow R-CN+QBr & \\
 & & \text{有机相} \\
QCN\sim \Big\uparrow & \sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim & \Big\downarrow \sim QBr \\
 & NaBr+QCN \longleftarrow NaCN+QBr & \\
 & & \text{水相}
\end{array}
$$

其中，在有机相能溶解的Q^+（例如，季铵离子）将水相中的负离子(CN^-)迁移至有机相中，与溶于有机相中的溴代烷反应生成氰化物。此反应在有机相中进行，反应中并不牵涉胶团。若无相迁移催化剂，则CN^-不溶于有机相，反应很难进行。不同的季铵盐（或鏻盐）有不同的催化效果。在溴代辛烷与CN^-的反应中，相迁移催化剂溴化四丁基鏻与溴化十六烷基三丁基鏻的作用各有其特点。前者使反应起始速度较慢，随后急剧增快；后者则在开始即使反应有较大速度，随着反应进行又不断增加，以致有比前者更大的反应速度(图4.42)[169]。$C_{16}H_{33}P(C_4H_9)_3^+Br^-$能溶于有机相，为较优的相迁移催化剂(反应开始即如此)，而$(C_4H_9)_4P^+Br^-$则较易分布于水相中，只有在相当部分 RBr 转化为 RCN 后，才表现出较高的效率。

在不同的体系中有不同的催化机理。有的反应不一定在有机相内部进行，而可能发生在相交界面上。对于以咪唑作为催化剂的对-硝基苯基十二酸酯水解反应（此酯溶于庚烷中，咪唑溶于水中）进行了研究，发现对-硝基苯酚离子($O_2N-C_6H_4-O^-$)释放出来的起始速度与此体系的搅拌速度、咪唑的浓度及庚烷的体积成正比；在水相中加入 NaCl 使反应速度稍有增加，而加入

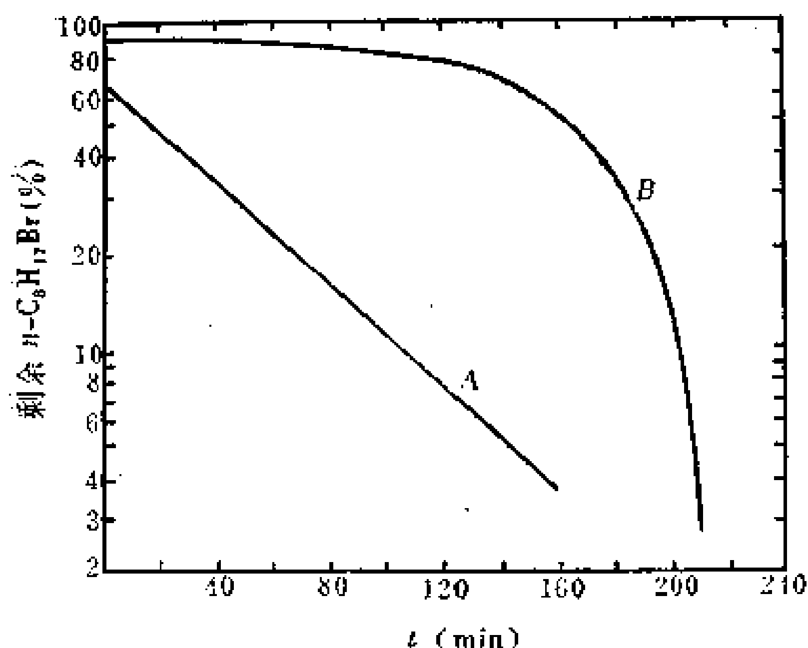
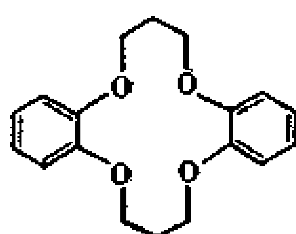


图4.42 $CH_3(CH_2)_6CH_2Br$ 与 NaCN（水溶液）反应随时间消失的情形[169]

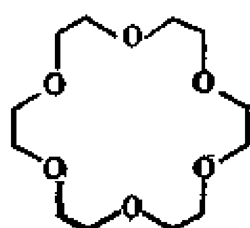
A. 0.02*M* $C_{16}H_{33}P(C_4H_9)_3^+Br^-$作催化剂；
B. 0.04*M* $(C_4H_9)_4P^+Br^-$作催化剂

$C_{11}H_{23}COO^-$则使反应速度降低至原速度的 1/6；在庚烷中加入十二（酸）酰咪唑对反应速度无明显影响；反应速度与温度及碳氢化合物的粘度无关。这些现象即用以作为界面反应机理的依据；此机理（过程）可以概括为：把反应物迁移至界面，并吸附于界面上；继而发生化学反应；最后，产物自界面脱附分离[170]。

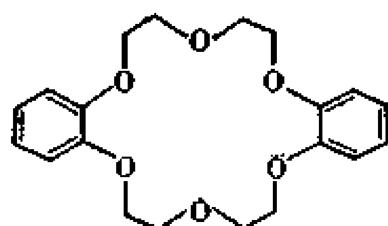
大分子环聚醚（例如冠醚）亦可看作相迁移催化剂，虽然其作用与季铵盐不同。下面绘出几种简单的冠醚的分子结构形式。冠醚的这种特殊结构使其有与电解质阳离子络合的能力，而将阴离子自离子对中分开而单独“暴露”出来，使电解质在有机溶剂中能够溶解，“暴露”出来的负离子具有更有效的亲核性。例如，过氢二苯-18-冠-6 可将 $KMnO_4$ 加溶于苯中（通过其空洞络合 K^+），成为有机化合物在温和条件下的一种方便的氧化剂，可以将烯烃、醇、醛及烷基苯等定量地氧化成酮和羧酸钾，而无过度氧化所产生的杂质[171]，且产率高于 $KMnO_4$ 水溶液氧化所得者。此外，由于生成酸的钾盐不溶于苯，产品的分离很容易。



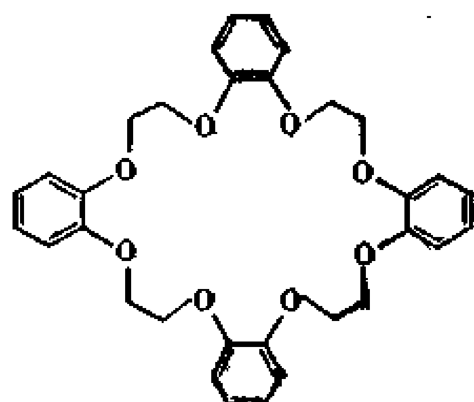
二苯-14-冠-4



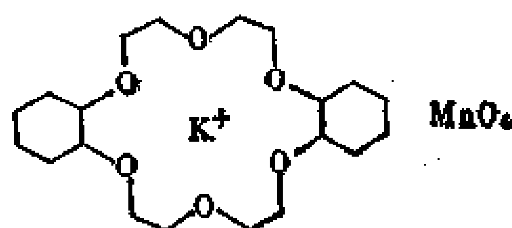
18-冠-6



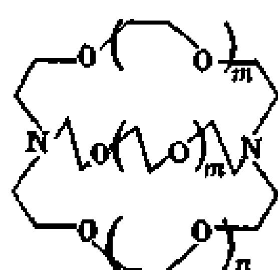
二苯-18-冠-6

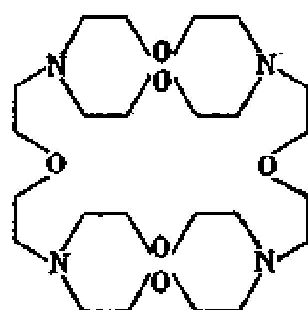


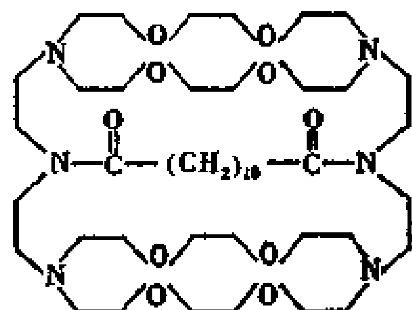
四苯-24-冠-8

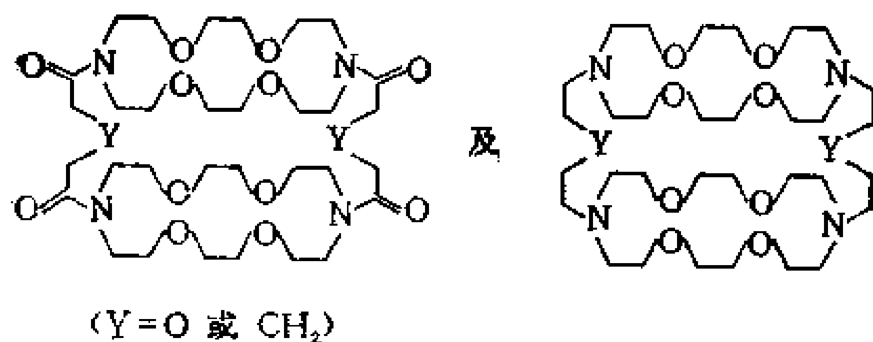


大分子环状化合物的结构可以是很复杂的。除上面一些简单的典型化合物外，还有较复杂的多氮多氧的大分子环，例如下面列出的一些化合物：









（Y＝O 或 CH_2）

碱土金属离子可以络合在这些化合物的空洞中，得到称为隐盐(cryptates)[172]的一类络合物。

参 考 文 献

[1] W. C. Preston, *J. Phys. Chem.*, **52**, 84 (1948).

[2] A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents", Vol. 1, chapter 12, Interscience, New York (1949).

[3] A. W. Ralston, C. W. Hoerr, E. J. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 97, (1942).

[4] N. K. Adam, K. G. A. Pankhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 523 (1946).

[5] H. V. Tartar, K. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 539 (1939).

[6] J. W. McBain, in "Frontiers in Colloid Chemistry", chapter 5, Interscience, New York (1950).

[7] J. W. McBain, R. C. Merril, Jr., J. R. Vinograd, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 670 (1940).

[8] K. Shinoda, in "Colloidal Surfactants", chapter 1, Academic Press, New York (1963).

[9] J. H. Fendler, E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York (1975).

[10] H. Lange, in "Nonioic Surfactants", M. J. Schick, ed., chapter 14, Marcel Dekker, New York (1967).

[11] M. F. Emerson, A. Holtzer, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3718 (1965).

[12] E. Jungermannn, ed., "Cationic Surfactants", p. 222, Marcel Dekker, New York (1970).

[13] E. D. Goddard, C. A. J. Hoeve, G. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 593 (1957); E. D. Goddard, G. C. Benson, *Can. J. Chem.*, **35**, 986 (1957); P. White, G. C. Benson, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1025 (1959); B. D. Flockhart, *J. Colloid Sci.*, **15**, 427 (1960); D. C. Robins, I. L. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 407 (1968); M. F. Emerson, A. Holtzer, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3320 (1967); L. Benjamin, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3575 (1964); J. M. Corkill et al., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1, 987 (1966); **63**, 240 (1967).

[14] H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).

[15] H. R. Kruyt, ed., "Colloid Science", chapter 4, Elsevier, Amsterdam (1952).

[16] G. S. Hartley, "Aqueous Solution of Paraffin-chain Salts", Hermann, Paris (1936).

[17] E. D. Goddard, C. A. J. Hoeve, G. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 593 (1957).

[18] K. Shigehara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1700 (1965).

[19] J. M. Corkill, J. F. Goodman, T. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 768 (1967).

[20] P. Mukerjee, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **236**, 76 (1970).
[21] P. Mukerjee, K. J. Mysels, in "Colloidal Dispersions and Micellar Behavior", p. 239, ACS, Washington, D. C. (1975).
[22] J. L. Kurz, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2239 (1962).
[23] G. Kreshek, in "Water, A Comprehensive Treatise", Vol. 4, chapter 2, F. Frank, ed., Plenum, New York (1975).
[24] D. Stigter, K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **59**, 45 (1955).
[25] P. Mukerjee, J. R. Cardinal, N. R. Desai, in "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", Vol. 1, p. 241, Plenum, New York (1977).
[26] 赵国玺，程玉珍，欧进国，田丙申，黄智民，化学学报，**38**, 409 (1980).
[27] M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", John-Wiley & Sons New York (1978).
[28] K. J. Mysels, L. H. Princen, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1696 (1959).
[29] E. W. Anacker, *J. Colloid Sci.*, **8**, 402 (1953).
[30] C. Tanford, in "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", Vol. 1, p. 119, Plenum, New York (1977).
[31] P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **76**, 565 (1972).
[32] N. A. Mazer, G. B. Benedek, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1075 (1976).
[33] E. W. Anacker, H. M. Ghose, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3161 (1968).
[34] L. Mandell, in "Surface Chemistry", p. 185, P. Ekwall et al., ed., Munksgaard, Copenhagen (1965).
[35] V. K. Bansal, D. O. Shah, in "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", Vol. 1, p. 87, Plenum, New York (1977).
[36] D. Stigter, R. J. Williams, K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **59**, 330 (1955).
[37] K. Granath, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 103 (1950).
[38] C. W. Dwiggins, R. J. Bolen, H. N. Dunning, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1175 (1960).
[39] J. B. Peri, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 110 (1958).
[40] H. V. Tartar, A. L. M. Lelong, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1185 (1955).
[41] E. Hutchinson, J. C. Melrose, *Z. phys. Chem.*, (F) **2**, 363 (1954).
[42] P. Debye, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 575 (1949).
[43] E. W. Anacker, *J. Phys. Chem.*, **62**, 41 (1958).
[44] R. R. Balmbra, J. S. Clunie, J. M. Corkill, J. F. Goodman, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1661 (1962); **60**, 979 (1964).
[45] P. Becher, *J. Colloid Sci.*, **16**, 49 (1961).
[46] P. H. Elworthy, C. B. MacFarlane, *J. Chem. Soc.*, 907 (1967).
[47] M. J. Schick, S. M. Atlas, F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1326 (1962).
[48] T. Nakagawa, K. Shinoda, in "Colloidal Surfactants", chapter 2, Academic Press, New York (1963).

[49] K. Tori, T. Nakagawa, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **188**, 47 (1963); **189**, 50 (1963).
[50] P. Debye, W. Prins, *J. Colloid Sci.*, **13**, 86 (1958).
[51] P. Becher, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1221 (1960).
[52] E. J. Fendler, J. H. Fendler, R. T. Medary, O. A. El Seoud, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1432 (1973).
[53] J. H. Fendler, E. J. Fendler, R. T. Medary, O. A. El Seoud, *JCS Faraday* 1, **69**, 280 (1973).
[54] E. G. Schwartz, W. G. Reid, *IEC*, **56** (9), 26 (1963).
[55] M. B. Mathews, E. J. Hirschhorn, *J. Colloid Sci.*, **8**, 86 (1953).
[56] H. B. Klevens, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 74 (1953).
[57] W. Lin, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 227 (1955).
[58] H. B. Klevens, *J. Phys. Chem.*, **52**, 130 (1948).
[59] H. C. Evans, *J. Chem. Soc.*, 579 (1956).
[60] E. Götte, M. J. Schwuger, *Tenside*, **6**, 131 (1969).
[61] J. E. Bujake, E. D. Goddard, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 190 (1965).
[62] J. W. Gerschman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 581 (1957).
[63] A. W. Ralston, D. N. Eggenberger, H. J. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2095 (1947).
[64] R. L. Venable, R. V. Nauman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3498 (1964).
[65] M. Czerniawski, *Roczn. Chem.*, **40**, 1935 (1966).
[66] W. Ford, R. H. Ottewill, H. C. Parreira, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 522 (1966).
[67] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 1968 (1938).
[68] E. C. Evers, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3049 (1948).
[69] P. H. Elworthy, C. McDonald, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **195**, 16 (1964).
[70] P. Becher, in "Nonionic Surfactants", chapter 15, M. J. Schick, ed., Marcel Dekker, New York (1967).
[71] M. J. Schick, A. H. Gilbert, *J. Colloid Sci.*, **20**, 464 (1965).
[72] P. H. Elworthy, C. B. MacFarlane, *J. Pharm. Pharmacol.*, *Suppl.* **14**, 100 (1962).
[73] E. H. Crook, D. B. Fordyce, G. F. Trebbi, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1987 (1963).
[74] E. H. Crook, G. F. Trebbi, D. B. Fordyce, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3592 (1964).
[75] S. Kucharski, J. Chlebicki, *J. Colloid Interface Sci.*, **46.**, 518 (1974).
[76] K. W. Hermann, *J. Phys. Chem.*, **66**, 295 (1962).
[77] L. Hsiao, H. N. Dunning, P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **60**, 657 (1956).
[78] B. Kanner, W. G. Reid, I. H. Peterson, *IEC, Prod. Res. Dev.*, **6**, 88 (1967).

[79] I. J. Lin, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 731 (1971).
[80] E. F. Williams, N. T. Woodberry, J. K. Dixon, *J. Colloid Sci.*, **12**, 452 (1957).
[81] A. W. Ralston, D. N. Eggenberger, P. L. DuBrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 977 (1948).
[82] E. Götte, 3rd, *Intern. Congr. Surface Activity*, Colgne, **1**, 45 (1960).
[83] T. Hikota, K. Morohara, K. Meguro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3913 (1970).
[84] Л. А. Щиц, Н. А. Сафронова, П. А. Ребиндер, Б. И. Максимов, *ДАН СССР*, **180**, 416 (1968).
[85] H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2468 (1976).
[86] K. Shinoda, M. Hato, T. Hayashi, *J. Phys. Chem.*, **76**, 909 (1972).
[87] Г. С. Гольдик, К. О. Авербах, Л. А. Некрасова, *КЖ*, **39** (1), 134 (1977).
[88] Л. А. Шиц, Л. В. Дихтиевская, С. П. Круковский Л. В. Чередниченко, В. А. Пономаренко, *КЖ*, **38** (5), 1130 (1976).
[89] I. J. Lin, L. Marzsall, *Tenside*, **15** (5), 243 (1978).
[90] N. Muller, J. N. Pellerin, W. C. Chen, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3012 (1972).
[91] N. Thoai, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 222 (1977).
[92] H. Lange, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **201**, 131 (1965).
[93] M. J. Schick, *J. Colloid Sci.*, **17**, 801 (1962).
[94] A. Packter, M. Donbrow, *J. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 317 (1963).
[95] J. M. Corkill, J. F. Goodman, S. P. Harold, J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 994 (1966).
[96] 华西苑，赵国玺，化学学报， **30**, 441 (1964).
[97] H. Lange, M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **243**, 120 (1971).
[98] (a) B. Waligóra, D. Góralczyk, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **22**, 909 (1974); (b) D. Góralczyk, *ibid.*, **23**, 177 (1975).
[99] W. D. Harkins, "Physical Chemistry of Surface Films", chapter 4, Reinhold, New York (1952).
[100] G. S. Hartley, *Nature*, **163**, 767 (1949).
[101] W. Philipoff, *J. Colloid Sci.*, **5**, 169 (1950).
[102] S. Riegelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Strait, *J. Colloid Sci.*, **13**, 208 (1958).
[103] J. C. Eriksson, G. Gilberg, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2019 (1966).
[104] T. Nakagawa, in "Nonionic Surfactants", chapter 17, M. J. Schick, ed., Marcel Dekker, New York (1967).
[105] M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **240**, 872 (1970).
[106] F. Tokiwa, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1214 (1968).

[107] I. Satake, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 813 (1963).
[108] H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 10 (1967).
[109] H. B. Klevens, *Chem. Rev.*, **47**, 1 (1950).
[110] J. Schott, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3611 (1967).
[111] П. А. Демченко, О. Черников, *Масложир. Пром.*, 39 (7), 18 (1973).
[112] H. Inoue, *Kolloid-Z, Z. Polymere*, **196**, 1 (1964).
[113] И. Г. Резников, В. И. Бавика, *Масложир. Пром.*, **32**, 27 (1966).
[114] R. Matuura, K. Furudate, H. Tsutsumi, S. Miida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 395 (1961).
[115] J. W. McBain, in "Frontiers in Colloid Chemistry", chapter 6, Interscience, New York (1950).
[116] T. Nakagawa, K. Tori, *Kolloid-Z.*, **168**, 132 (1960).
[117] J. L. Moilliet, B. Collie, W. Black, "Surface Activity", E. and F. N. Spon, London (1961).
[118] W. D. Harkins, "Physical Chemistry of Surface Films", chapter 5, Reinhold, New York (1954).
[119] F. M. Fowkes, in "Solvent Properties of Surfactant Solutions", chapter 3, Marcel Dekker, New York (1967).
[120] A. Kitahara, in "Cationic Surfactants", p. 289, E. Jungermann, ed., Marcel Dekker, New York (1970).
[121] A. S. Kertes, H. Gutman, in "Surface and Colloid Science", Vol. 8, p. 193, E. Matijevic, ed., John-Wiley & Sons, New York (1976).
[122] A. Kitahara, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **12** (2—3), , 109 (1980).
[123] K. A. Allen, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1119 (1958).
[124] D. T. Copenhafer, *C. A. Kraus, J.Am.Chem. Soc.*, **73**, 4557 (1951).
[125] S. M. Nelson, R. C. Pink, *J. Chem. Soc.*, 1744 (1952).
[126] H. Sheffer, *Can. J. Res.*, **26B**, 481 (1948).
[127] E. P. Martin, R. C. Pink, *J. Chem. Soc.*, 1750 (1948).
[128] J. W. McBain, E. B. Working, *J. Phys. Chem.*, **51**, 974 (1947).
[129] E. Kissa, *J. Colloid Sci.*, **19**, 279 (1964).
[130] K. Kono, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 636 (1971).
[131] J. B. Peri, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 6 (1969).
[132] A. Kitahara, T. Kobayashi, T. Tachibana, *J. Phys. Chem.*, **66**, 363, (1962).
[133] A. Kitahara, T. Ishikawa, S. Tanimari, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 243 (1967).
[134] R. C. Little, C. R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3453 (1964).
[135] S. R. Palit, V. Venkateswarlu, *J. Chem. Soc.*, 2129 (1954).
[136] J. David-Auslaender, H. Gutman, A. S. Kertes, M. Zangen, *J. Solution Chem.*, **3**, 251 (1974).
[137] A. Kitahara, A. Kon-no, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 1 (1969).

[138] A. F. Sirianni, B. A. Gingras, *Can. J. Chem.*, **39**, 331 (1961).
[139] E. Gonick, *J. Colloid Sci.*, **1**, 393 (1946).
[140] P. Debye, H. Coll, *J. Colloid Sci.*, **17**, 220 (1962).
[141] A. F. Sirianni, J. M. G. Cowie, J. E. Puddington, *Can. J. Chem.*, **40**, 957 (1962).
[142] N. Robinson, *J. Pharm. Pharmacol.*, **12**, 685 (1960).
[143] J. M. Corkill, J. F. Goodman, T. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 589 (1965).
[144] S. Muto, K. Meguro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1316 (1973).
[145] S. Kaufman, C. R. Singleterry, *J. Colloid Sci.*, **10**, 139 (1955).
[146] D. A. El Seoud, E. J. Fendler, J. H. Fendler, R. T. Medary, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1876 (1973).
[147] A. Ray, *Nature*, **231**, 313 (1971).
[148] A. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6511 (1969).
[149] S. G. Frank, G. Zografi, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 27 (1969).
[150] K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 469 (1971).
[151] *ibid.*, **41**, 47 (1972).
[152] 中垣正幸，曾根节子，药学杂志，**84**, 151 (1964).
[153] 齋藤博，日本化学会誌，491 (1972).
[154] 小川俊夫，篠田耕三，日本化学杂志，**88**, 940 (1967).
[155] A. Kitahara, K. Kon-no, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3394 (1966).
[156] E. H. Cordes, ed., "Reaction Kinetics in Micelles", Plenum, New York (1973).
[157] K. L. Mittal, ed., "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", Vol. 2, Plenum, New York (1977).
[158] K. L. Mittal, ed., "Solution Chemistry of Surfactants", Vol. 2, Plenum, New York (1979).
[159] F. M. Menger, C. E. Portnoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4698 (1967).
[160] C. A. Bunton, L. Robinson, *J. Organ. Chem.*, **34**, 773, 780 (1969).
[161] C. A. Bunton, A. Kamego, L. Sepulveda, *J. Organ. Chem.*, **36**, 2571 (1971).
[162] L. T. Winters, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4608 (1965).
[163] C. A. Bunton, L. Robinson, J. Schaak, M. F. Stam, *J. Organ. Chem.*, **36**, 2346 (1971).
[164] C. A. Bunton, L. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5972 (1968).
[165] C. A. Bunton, M. J. Minch, *Tetrahedron Letter*, 3881 (1970).
[166] C. A. Bunton, M. J. Minch, J. Hidalgo, L. Sepulveda, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3262 (1973).
[167] C. A. Bunton, A. Kamego, M. J. Minch, *J. Organ. Chem.*, **37**, 1388 (1972).
[168] A. G. Mitchell, L. Wan, *J. Pharm. Sci.*, **54**, 699 (1965).
[169] C. M. Starks, R. M. Owens, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3613 (1973).

[170] F. M. Menger, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5965 (1970).
[171] D. J. Sam, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024 (1972).
[172] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, J. Blauzat, *Tetrahedron*, **29**, 1629 (1973); B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *ibid.*, **29**, 1647 (1973).

第五章　添加剂对表面活性剂溶液性质的影响

世界上的事物没有绝对纯粹的，实际应用的表面活性剂更是如此。工业生产的表面活性剂从来就不是纯物质，而是复杂的混合物。在工业产品中，这种情况是不可避免的。首先，由于经济上的原因，产品不可能制备得纯而又纯，总是包含着或多或少的、从不纯的原料中带来的、或由反应副产物引入的杂质。其次，在实际应用中，没有必要使用纯表面活性剂；恰好相反，经常应用的正是有各式各样添加剂的表面活性剂配方（混合物）。在很多情况下，只有复配的表面活性剂才能具有比单一表面活性剂更良好的使用效果。例如，在一般日用洗涤剂配方中，表面活性剂的成分仅占20%左右，其余大部分是无机物（如Na_2SO_4、Na_2SiO_3、$Na_5P_3O_{10}$等）和少量有机物（如增白剂、香料、促泡或消泡剂等添加剂）。而所用的表面活性剂也不是纯化合物，往往是一系列同系物的混合物或是为达到某种应用目的而复配的不同品种的表面活性剂混合物。

实践中发现，在一表面活性剂中加入另一种表面活性剂或其它添加剂，其溶液物理化学性质会有明显的变化。而此种性质是原组分本身所不具有的。例如，早已发现纯粹的十二烷基硫酸钠在降低水的表面张力、起泡及乳化性能以及洗涤作用等诸方面，都远不如含有少量十二醇等物的产品。又如，在洗涤剂配方中，常常在烷基苯磺酸钠中加入少量十二酰醇胺或氧化二甲基十二烷基胺，以便大大改善起泡性能及洗涤性能。

自上述情况可以看出，研究添加剂对表面活性剂性质的影响有理论上与实践上的重要意义。从理论上而言，是表面活性剂之间或表面活性剂与添加剂之间的相互作用的物理化学问题。自实

践上而言，则是摸清表面活性剂复配的基本规律，以寻求适于各种实际用途的高效配方问题，而不必一定专在新型表面活性剂的合成方面孜孜以求。

在这一章中，将对一些添加剂对表面活性剂溶液性质（主要是表面吸附和胶团形成）的影响，进行初步讨论。

5.1 同 系 物

一般商品表面活性剂常是同系物的混合物。例如在脂肪酸钠皂中，纯粹的硬脂酸钠、棕榈酸钠或月桂酸钠等是没有的，而常是不同链长的同系物混合物。其它类型的表面活性剂商品也往往如此。

同系物混合物的物理化学性质，常介乎各个化合物之间（虽然与成分比例并非直线关系），在表面活性的表现上即是如此。表面活性一般直接表现于水溶液表面张力的降低上。在第三章曾经叙述过：表面活性剂同系物的表面活性与其碳氢链长密切相关，碳原子数越大则越易于在溶液表（界）面吸附，亦即表面活性越

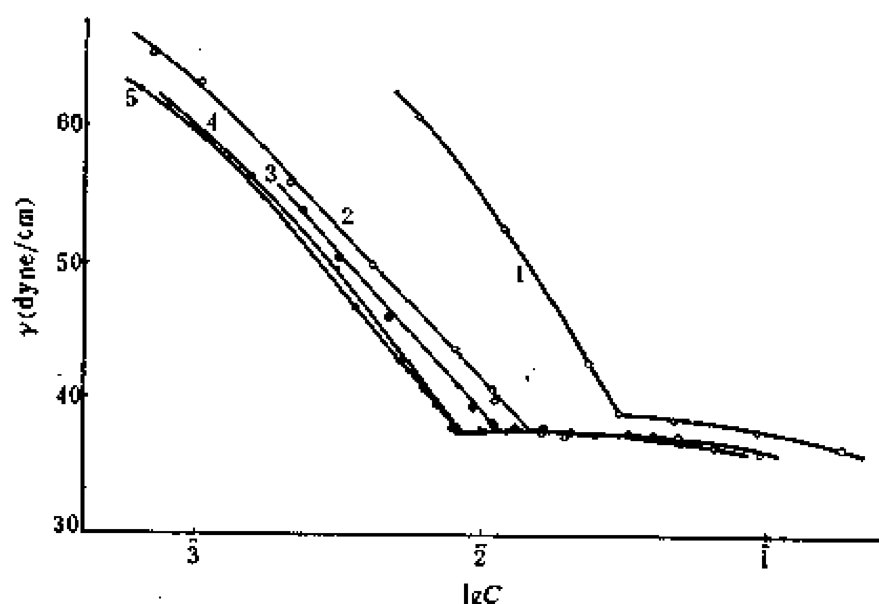


图5.1 $C_{10}H_{21}SO_4Na$-$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 混合体系水溶液的表面张力(30℃)
1—1:0；2—3:1；3—1:1；4—1:3；5—0:1。

高。在胶团形成性质上亦有相似情形：同系物中碳原子数越大者越易于在溶液中形成胶团，其临界胶团浓度越低（此亦表面活性高的一种表现）。

图 5.1 表示出典型的离子表面活性剂十二烷基硫酸钠和癸烷基硫酸钠混合溶液的表面张力与浓度的关系[1]。由图中不难看出，混合物的表面活性介于两纯化合物之间。自表面张力-浓度对数曲线的转折点，可求出混合体系的临界胶团浓度（cmc）。在第四章中已指出，混合表面活性剂的 cmc 与单一表面活性剂的 cmc 之间的关系可用式（4.56）表示：

$$\frac{1}{C_T^{(1+K_0)}}=\sum\frac{x_i}{C_i^{(1+K_0)}}$$

对于二组分表面活性剂的混合水溶液，则上式可写为

$$\frac{1}{C_{12}^{(1+K_0)}}=\frac{x_1}{C_1^{(1+K_0)}}+\frac{x_2}{C_2^{(1+K_0)}} \qquad (5.1)$$

式中，C_{12} 为混合物的 cmc，C_1 及 C_2 分别为组分1及2的cmc，x_1及 x_2 则分别为混合物中组分1及2的摩尔分数，K_0 为与胶团反离子结合度有关之常数。根据此式，可从 $C_{10}H_{21}SO_4Na$ 及 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的 cmc 计算出不同比例混合物的 cmc。因二者为同系物，可以认为其 K_0 值相同，取 $K_0=0.59$[2]，计算出的 C_{12} 值与实验值表示于图 5.2 中。实验值与理论值很好相符，说明了理论的正确性。

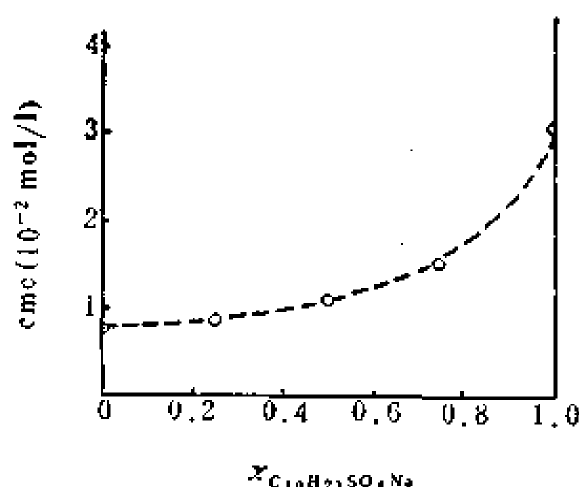


图5.2 $C_{10}H_{21}SO_4Na$-$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 混合表面活性剂的 cmc(30℃)[1]
∘ 实验值；……理论计算值。

对于非离子表面活性剂的二元混合物，上式中的K_0

消失，则得

$$\frac{1}{C_{12}}=\frac{x_1}{C_1}+\frac{x_2}{C_2} \tag{5.2}$$

图 5.3 绘出两种亚砜同系物及其混合溶液的表面张力-浓度对数曲线[3]。图 5.4 绘出两种膦氧化物及其混合物的表面张力-浓度对数曲线[4]。自图中表面张力曲线出现的转折点，可以求得

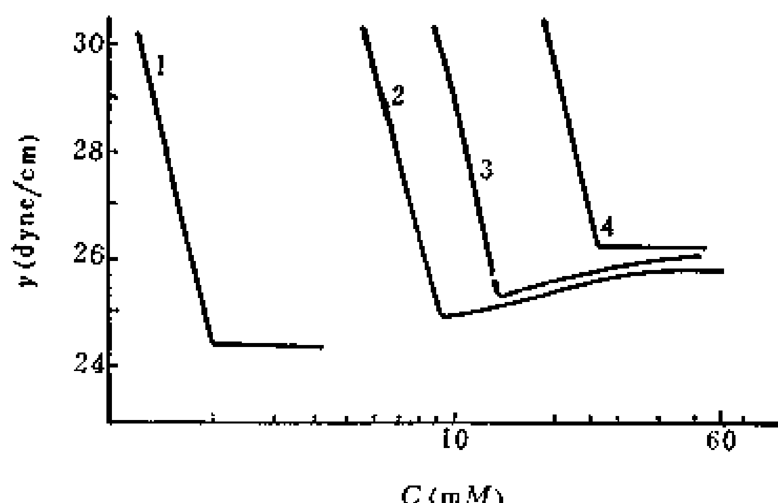


图5.3 亚砜混合溶液的表面张力(25℃)
1 $C_{10}H_{21}SOCH_3$; 2 $x_1=0.156$; 3 $x_1=0.075$;
4 $C_8H_{17}SOCH_3$。

单一表面活性剂及其混合物体系的临界胶团浓度。在亚砜体系当中，$C_8H_{17}SOCH_3$ 以及 $C_{10}H_{21}SOCH_3$ 的cmc分别为$2.7\times10^{-2}M$及 $2\times10^{-3}M$。其中，$C_{10}H_{21}SOCH_3$ 的摩尔分数为 0.075 的混合溶液的 cmc 为 $1.35\times10^{-2}M$，计算值 (C_{12}) 为 $1.39\times10^{-2}M$；$C_{10}H_{21}SOCH_3$ 的摩尔分数为 0.156 的混合溶液的 cmc 为 $9.1\times10^{-3}M$，

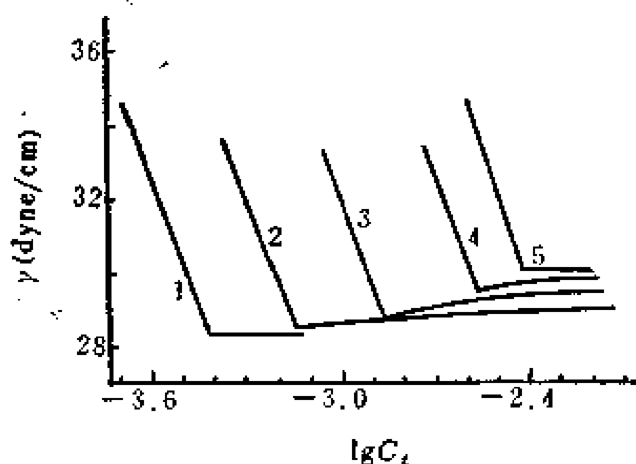


图5.4 膦氧化物混合溶液的表面张力(25℃)
1 $C_{12}H_{25}PO(CH_3)_2$; 2 $x_1=0.5$; 3 $x_1=0.2$; 4 $x_1=0.05$; 5 $C_{10}H_{21}PO(CH_3)_2$。

计算值为 9.15×10⁻³M。cmc 的理论值与实验值皆很好相符。同样，膦氧化物体系的混合物的 cmc(参看图5.4)，计算值与实验值亦能很好相符，其结果列于表 5.1 中[4]。大量的实验事实充分说明，对于表面活性剂同系物的混合物，上述关于混合胶团形成的理论与实际相符。

表5.1　$C_{12}H_{25}PO(CH_3)_2$(A)-$C_{10}H_{21}PO(CH_3)_2$(B)体系的cmc(M)

B:A (mol 比)	1:0	0.95:0.05	0.8:0.2	1:1	0:1
实验值	3.8×10^{-3}	2.7×10^{-3}	1.4×10^{-3}	7.2×10^{-4}	3.9×10^{-4}
计算值	—	2.64×10^{-3}	1.38×10^{-3}	7.07×10^{-4}	—

图 5.5 及 5.6 更进一步表明了这一事实。图 5.5 为常见的脂肪酸钾皂混合物的 cmc；图 5.6 为典型的非离子表面活性剂——脂肪醇聚氧乙烯醚——混合物的 cmc，曲线皆得自理论计算。自图中看出，实验点与理论曲线十分相合。

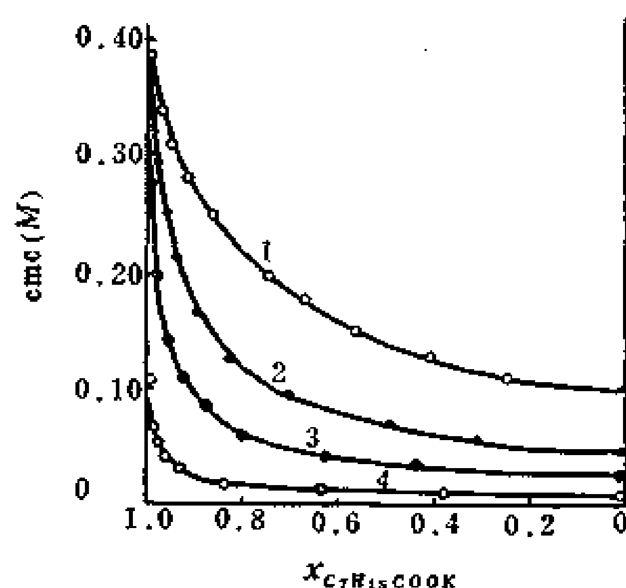


图5.5　$C_7H_{15}COOK$-RCOOK 混合物的 cmc(25℃)[5]

RCOOK：1—$C_9H_{19}COOK$；
2—$C_{10}H_{21}COOK$；
3—$C_{11}H_{23}COOK$；
4—$C_{13}H_{27}COOK$。

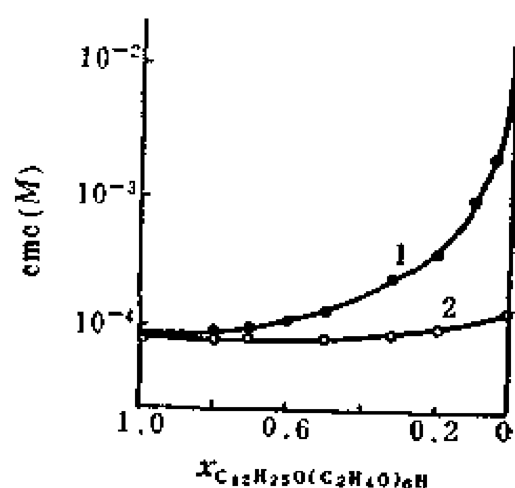


图5.6　$RO(C_2H_4O)_nH$ 混合物的 cmc (25℃)[6]

1. $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$-$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$；
2. $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$-$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$。

应该指出，自上述胶团理论还可以推算出混合胶团的成分。自式（4.52）可得出

$$x_{i_m}=x_i\frac{C_T(C_T+C_s)^{K_0}}{C_i(C_i+C_s)^{K_0}} \tag{5.3}$$

式中，C_s为溶液中外加的、与表面活性剂的反离子有相同离子的无机盐的浓度。在无外加盐时，上式变为适用于离子性表面活性剂的

$$x_{i_m}=x_i\left(\frac{C_T}{C_i}\right)^{1+K_0} \tag{5.4}$$

对于非离子表面活性剂，则得

$$x_{i_m}=x_i(C_T/C_i) \tag{5.5}$$

因此，自单一表面活性剂的cmc，利用式（5.1）或（5.2）求出混合表面活性剂的cmc之后，再应用式（5.4）或（5.5）可以计算出组分i在胶团中的成分。自式（5.4）或（5.5）可知，对于一个两组分表面活性剂混合体系，其中有较高表面活性的组分，其cmc值较低，则在混合胶团中比例较大；其在胶团中的摩尔分数x_{i_m}比在溶液中的摩尔分数x_i大，即表明此种表面活性剂容易在溶液中形成胶团。反之，有较低表面活性、较大cmc值的表面活性剂则不易形成胶团，在混合胶团中的摩尔分数较小。

对于混合表面活性剂溶液的表面张力，自上述所列举的γ-lg$C$图看出：如同cmc一样，表面张力随浓度的变化关系，也介乎两单一表面活性剂之间，存在一定的规律性。表面活性剂在溶液表面上的吸附与在溶液内部形成胶团，都是由于表面活性剂分子中碳氢链的疏水（结合）作用，在本质上有相似之处。于是，可以用与胶团形成理论处理相似的方法，来讨论混合表面活性剂的吸附。

在吸附平衡时，设表面相中组分i的化学势为：

$$\mu_i^s=\mu_i^{s,0}(\gamma)+RT\ln f_{is}x_{is} \tag{5.6}$$

式中，x_{is}为表面相中i组分过剩量的摩尔分数（采用Gibbs规

定，溶剂的过剩量为零)；f_{is} 为非理想表面混合时 i 组分的活度系数（当 $x_{is}\longrightarrow 1$ 时，$f_{is}\rightarrow 1$)；$\mu_i^{s,0}$为 i 组分的标准化学势，即 i 在纯溶液(即是纯 i 的溶液，而非混合物)表面相的化学势，它不仅是温度、压力的函数，而且与表面张力有关。平衡时，$\mu_i^s=\mu_i$（μ_i 是 i 组分在溶液内部的化学势)。于是，自式（5.6）及式（4.49）得到：

$$\mu_i^{s,0}(\gamma)-\mu_i^0=RT\ln(C_T x_i/f_{is}x_{is}) \tag{5.7}$$

对于只有一种表面活性剂的溶液，自上式得

$$\mu_i^{s,0}(\gamma)-\mu_i^0=RT\ln C_i \tag{5.8}$$

式中，C_i 为组分 i 在纯溶液中的摩尔浓度。自式(5.8)及(5.7)即得

$$f_{is}x_{is}=C_T x_i/C_i \tag{5.9}$$

若混合溶液是理想的，$f_{is}=1$，$\sum x_{is}=1$，则得

$$(\sum C_T x_i/C_i)=1 \tag{5.10}$$

若溶液表面张力与 C_i 的关系已知，则可利用上式求出混合

出两种同系物混合溶液的表面张力[4]。自图可以看出，计算值与实验值很好的相符，特别是在临界胶团浓度以下更是如此。前面图5.3所示的 $C_{10}H_{21}-SOCH_3/C_8H_{17}SOCH_3$ 体系溶液的表面张力计算值与实验值亦很好相符。

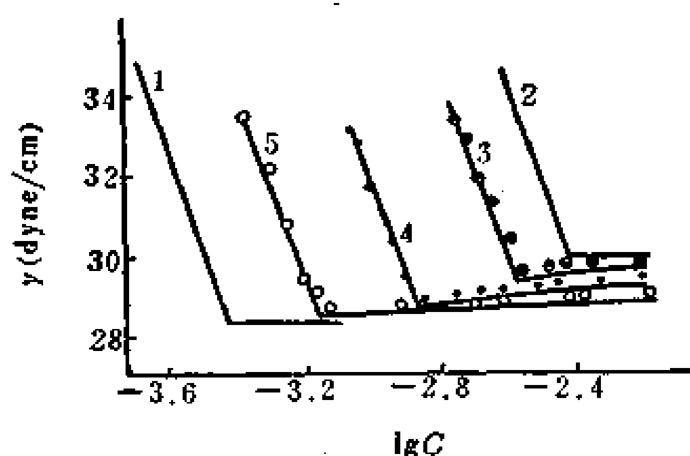


图5.7 同系物混合溶液的表面张力(25℃)
1. $C_{12}H_{25}PO(CH_3)_2$; 2. $C_{10}H_{21}PO(CH_3)_2$;
3. $x_1=0.05$; 4. $x_1=0.2$; 5. $x_1=0.5$.
3、4、5 的实线为计算值；点为实验值。

在计算 cmc 以上的表面活性剂混合溶液的表面张力时，可以假设形成的胶团对表面张力没有贡献（因其亲水性很强），只有未缔合的单体有贡献。为此，须知单体的浓度。在混合溶液中，i 组分的总摩尔浓度 C_{it} 应等于其单体摩尔浓度 C_{is} 与在胶团中的摩尔浓度之总和，即

$$C_{it}=C_{is}+x_{im}\sum_{i=1}^{n}(C_{it}-C_{is}) \qquad (5.14)$$

式中，n 为表面活性剂的组分数。对于二组分表面活性剂的混合溶液，则有

$$\begin{aligned} C_{1t}&=C_{1s}+x_{1m}[(C_{1t}-C_{1s})+(C_{2t}-C_{2s})] \\ &=C_{1s}+x_{1m}[C_t-C_{1s}-C_{2s}] \qquad (5.15) \\ &(C_t=C_{1t}+C_{2t}) \end{aligned}$$

自混合溶液中胶团与体相的平衡关系［和表面相与体相的平衡相似。参看式(5.9)］，可导出

$$f_{im}x_{im}=C_{is}/C_i \qquad (5.16)$$

式中，C_i 为纯组分 i 在溶液中与纯胶团成平衡时的浓度，即 i 组分的 cmc。将此式中的 C_{is} 代入式 (5.15) 中，得

$$Px_{1m}^2-Qx_{1m}-C_t a=0 \qquad (5.17)$$

式中，α 为组分 1 在混合物中所占的分数。

$$\alpha = C_{1t}/(C_{1t}+C_{2t})$$
$$P = f_{2m}C_2 - f_{1m}C_1$$
$$Q = f_{2m}C_2 - f_{1m}C_1 - C_t = P - C_t$$

对于理想混合胶团的情形（自式 5.16）

$$P = C_2 - C_1$$
$$Q = C_2 - C_1 - C_t$$
$$x_{1m} = C_{1s}/C_1$$

将 x_{1m} 值代入式（5.17），即可得到

$$C_{1s} = (C_1/2P)[Q \pm (Q^2 + 4P\alpha C_t)^{1/2}] \qquad (5.18)$$

$$C_{2s} = C_2 x_{2m} = C_2(1 - x_{1m}) = C_2(1 - C_{1s}/C_1) \qquad (5.19)$$

此二式所得之表面活性剂未缔合的单体在混合溶液中（>cmc 时）的浓度，可代入式 (5.13) 中（式 5.13 中的 $C_T x_1$ 及 $C_T x_2$ 即分别为 C_{1s} 及 C_{2s}），然后求出表面张力值（γ）。由上述方法可计算出图 5.3 及 5.7 中 cmc 以上的混合溶液的表面张力曲线。自图可看出，计算值与实验值能相当好地相符（虽比<cmc 时的情形差些)。图 5.7 所示情况表明，计算值似稍偏低。

在以上所讨论的表面活性剂同系物混合体系中，由于同系物分子结构十分相近，有相同的亲水基，憎水基的结构亦相同，仅有链长的差别，故溶液较为理想，形成的混合胶团性质亦近于理想溶液。于是，对于此种混合溶液性质，自理想溶液前提的计算值与实验结果能较好相符。

非同系物的混合溶液体系，则往往与理想的相差甚大，特别是不同类型的表面活性剂混合物（如非离子型与离子型、正离子型与负离子型表面活性剂）溶液更是如此。若为同类型的表面活性剂，只是亲水基稍有不同时，则对于同系物适用的理论亦可应用于此类混合表面活性剂而无太大的偏差。例如 $C_{10}H_{21}SOCH_3$（DeMS）与 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH$（$DE_7$）的混合水溶液体系，其 cmc 与组分摩尔分数的关系之计算值与实验值符合（图5.8，

曲线为计算结果，圆圈表示实验点)[7]。

又如图5.9及图5.10中所示的混合表面活性剂溶液的表面张力，自图求得的混合cmc值与理论计算值亦很接近，cmc以下的溶液表面张力计算值亦大多与实验符合；仅在cmc以上时，表面张力的计算值才比实验结果有较明显的偏高。

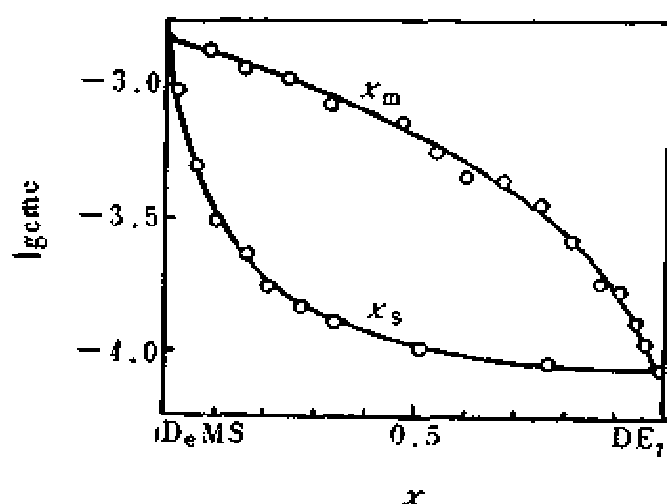


图5.8 DeMS-DE7体系的cmc
x_m：胶团中组分的摩尔分数；
x_s：溶液中组分的摩尔分数。

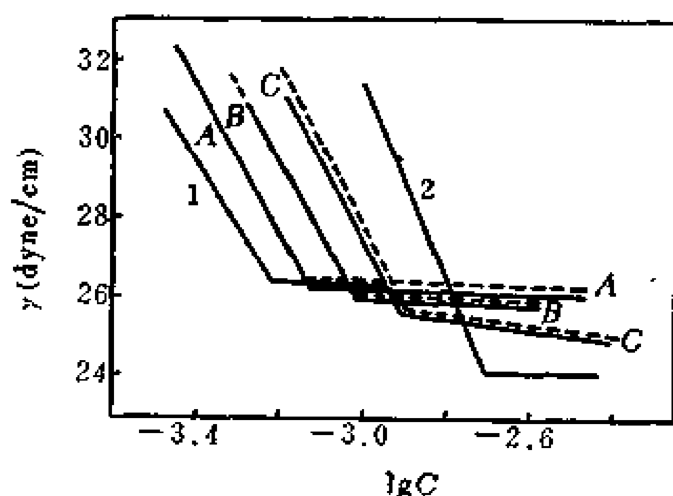


图5.9 混合溶液的表面张力(25℃)[4]
1. $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_3H$； 2. $C_{10}H_{21}SOCH_3$；
A. $x_1=0.48$； B. $x_1=0.29$； C. $x_1=0.19$
(实线为计算值，虚线为实验值。)

从这些非离子表面活性剂混合物的情况，可以估计到，上述理论亦可应用于极性基结构差别不大的离子表面活性剂混合物。这方面的材料很少。Mukerjee[8]曾提供出一些数据：在0.001M NaOH溶液中的等摩尔$C_{10}H_{21}SO_4Na$-$C_{11}H_{23}COONa$混合物的cmc为0.0294M，而$C_{10}H_{21}SO_4Na$以及$C_{11}H_{23}COONa$之cmc则分别为0.0315M及0.0256M。自理论计算得到混合物的cmc为0.0282M，与实验值0.0294M相当接近。对

于 RSO_4Na 与 RSO_3Na 的混合溶液，此理论将亦能很好适用。

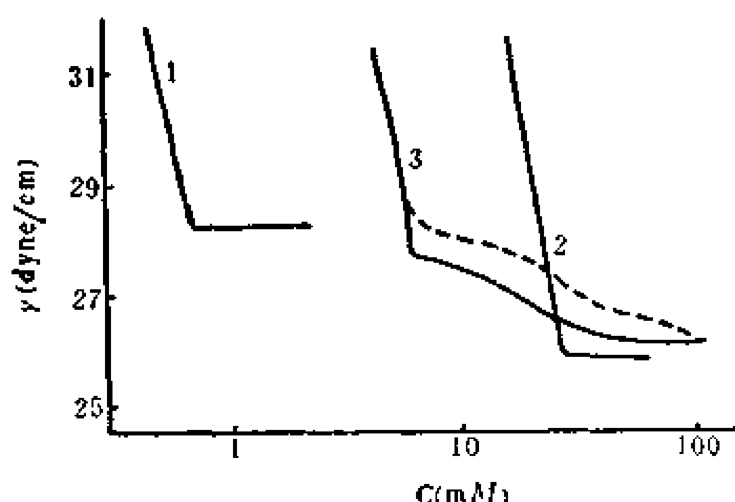


图5.10 混合溶液的表面张力(25℃)[13]
1. $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_4H$； 2. $C_8H_{17}SOCH_3$；
3. $x_1=0.0891$：(实线为计算值，虚线为实验值。)

5.2 无机电解质

存在于表面活性剂溶液中的无机电解质（一般为无机盐），往往使溶液的表面活性提高。对于离子表面活性剂，在其溶液中加入与表面活性剂有相同离子的无机盐时（如在 $RSO_4^-Na^+$ 溶液中加入 Na^+Cl^-），表面活性得到提高，cmc 降低。cmc 与所加盐浓度的关系可自式（4.44）导出：

$$\ln \mathrm{cmc} = A_2 - K_0 \ln C_i^i \tag{5.20}$$

式中，$A_2 = A_1 - m_i\omega/kT$，对于一定的表面活性剂为一常数；C_i^i 为表面活性剂反离子的浓度。此式又可写为

$$\lg \mathrm{cmc} = A_3 - K_0 \lg C_i^i \tag{5.21}$$

式中 $A_3 = A_2/2.303$。经验公式[9]

$$\lg \mathrm{cmc} = A - B \lg C_i^i$$

与式（5.21）完全相符。由此可知，经验公式所包含的物理意义是：反离子浓度的增加，影响表面活性离子胶团的扩散双电层

（减小平均厚度），从而使胶团较易形成，cmc 降低。公式中常数 B（直线斜率）即胶团反离子结合度常数 K_0，也具有明确的物理意义。

图5.11为反离子浓度影响cmc的一个实例[5]。lgcmc 与 $\lg C_i'$ 有很好的直线关系。而自此实验关系可以求出K_0值。自图5.11求出的K_0值（即直线的斜率）为0.65，接近于前面得出的0.67（见4.5节）。

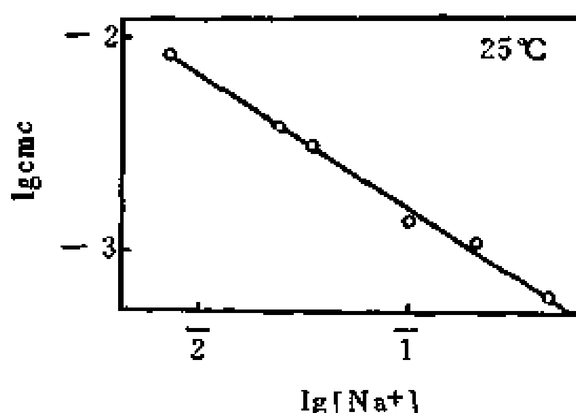


图5.11 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的 cmc 与反离子浓度的关系(25℃)

对于有两个离子基团的表面活性剂，斜率将两倍于K_0：

$$\lg cmc = A_3' - 2K_0 \lg C_i' \tag{5.22}$$

图 5.12 表示出此类表面活性剂的cmc 与反离子浓度关系[5]。自直线的斜率求出 $K_0 = 0.57$。以上情况皆对一价反离子而言，若为多价反离子，则cmc与反离子浓度的关系为

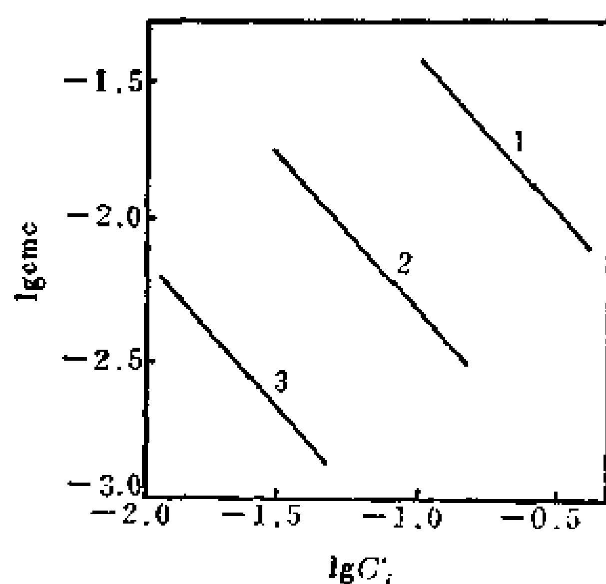


图5.12 $RCH(COOK)_2$ 的 cmc
1. $C_{12}H_{25}CH(COOK)_2$;
2. $C_{14}H_{29}CH(COOK)_2$;
3. $C_{16}H_{33}CH(COOK)_2$.

$$\lg cmc = A_3 - \frac{K_0}{z} \ln C_i' \tag{5.23}$$

在实验中已证明，lgcmc与$\lg C_i'$ 的上述直线关系并非普遍存在，一般限制在一定浓度范围内，浓度过大时，往

往不能得到很好的直线。

加到表面活性剂溶液中的无机盐，在降低溶液 cmc 的同时，也使其表面张力大大下降。图 5.13[10] 示出有不同 NaCl 浓度的十二烷基硫酸钠溶液的表面张力。应注意到，NaCl 不但大为降低同浓度（表面活性剂浓度）溶液的表面张力和十二烷基硫酸钠的 cmc，而且使溶液的最低表面张力（≥cmc 时之表面张力）降得更低。图5.14及 5.15[11] 示出另一种类型的表面活性剂溶液在不同无机盐浓度时的表面张力。从图中不难看出，增加不大的反离子浓度即可使表面活性剂溶液的最低表面张力明显地下降（大约3—5达因/厘米）；当无机盐浓度更大时，最低表面张力将下降得更多。

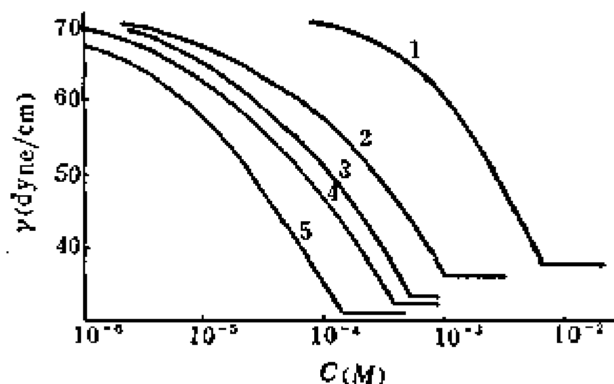


图5.13 NaCl 对 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水溶液表面张力的影响（29℃）
NaCl 浓度为：1. 0； 2. 0.1*N*；3. 0.3*N*；4. 0.5*N*；5. 1*N*。

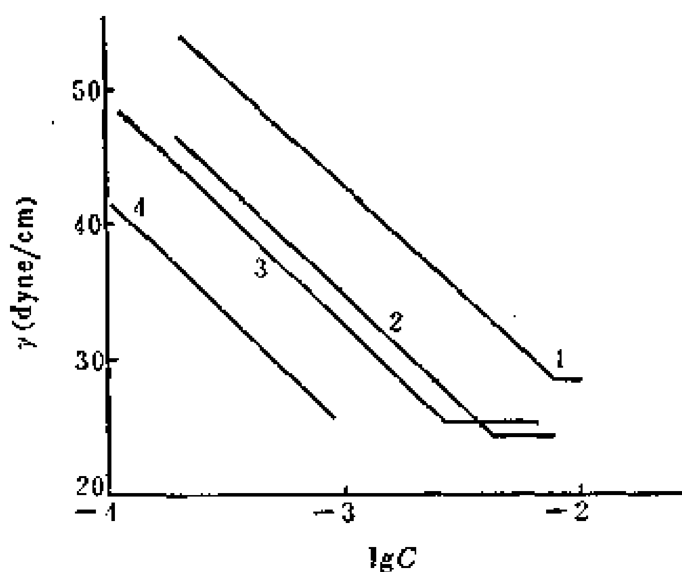


图5.14 Na^+对溶液表面张力的影响
$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_6H_{13}$（曲线1、2）
$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_7H_{15}$（曲线3、4）
Na^+浓度分别为：
0.01*M*（曲线1、3）；0.04*M*（曲线2、4）。

对于一种表面活性离子，反离子不同时（即使价数相同），会有不同的 cmc；因而，不

同反离子的浓度与cmc之间的关系也不相同。例如，对于$C_{12}H_{25}SO_4Na$，关系式为

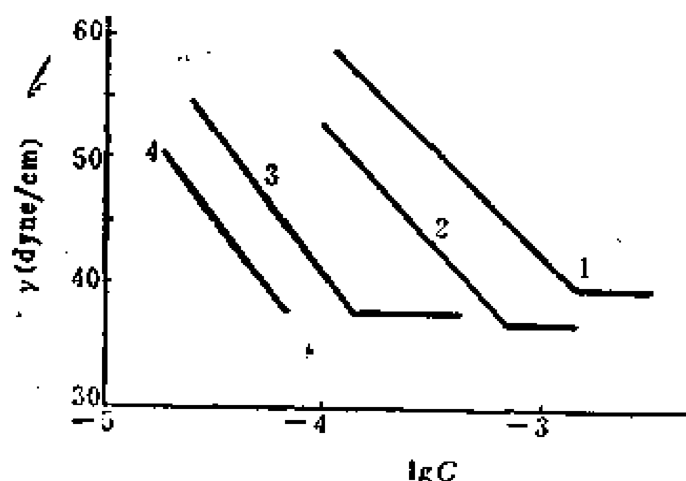


图5.15 Na^+对溶液表面张力的影响
$C_{14}H_{29}CH(SO_3Na)COOCH_3$ （曲线3、4）
$C_{12}H_{25}CH(SO_3Na)COOCH_3$ （曲线1、2）
Na^+浓度分别为：
0.01M（曲线1、3）；0.04M（曲线2、4）。

$$\lg cmc = -3.6 - 0.66\lg[Na^+]$$

于$C_{12}H_{25}SO_4N(CH_3)_4$则为

$$\lg cmc = -3.65 - 0.57\lg[N^+(CH_3)_4]^{[12]}$$

更为突出的是氟表面活性剂中的全氟辛酸及其盐的cmc与反离子浓度之间的关系。对于$C_7F_{15}COONa$及$C_7F_{15}COOLi$，常数B（直线斜率，即式5.21中之K_0）值为0.52[13]；而对于$C_7F_{15}COOH$（与$C_7H_{15}COOH$不同，$C_7F_{15}COOH$与其钠、锂盐相似，为强电解质），则B值为0.97[14]。由此可见，Harkins早期的工作所得出的"cmc仅被反离子浓度所影响"[15]（而与反离子品种无于）的结论可能是不够全面的，因为其实验中所用的反离子仅限于Na^+与K^+，而此二离子的性质又十分相近之故。

表5.2 无机盐对cmc的影响

表面活性剂	溶剂	cmc(M)
$C_8H_{17}OCH(CHOH)_5$[6] （辛基-β-D-葡萄糖甙）	H_2O 0.93N $CaCl_2$ 0.47N NaCl 0.93N NaCl 0.93N Na_2SO_4	0.025 0.017 0.017 0.012 0.009
$C_{12}H_{25}SO_4Na$[16] （十二烷基硫酸钠）	H_2O 0.02N NaCl 0.2N NaCl 0.4N NaCl	0.0081 0.0038 0.0008[?] 0.00052

对于非离子表面活性剂，无机盐对其性质的影响较小。当盐浓度较小时（例如小于 0.1M 时），非离子表面活性剂的表面活性几乎没有显著变化，只是在盐浓度较大时，表面活性才显示变化，但也较离子表面活性剂的变化小的多。表5.2列出盐效应的一些数据。

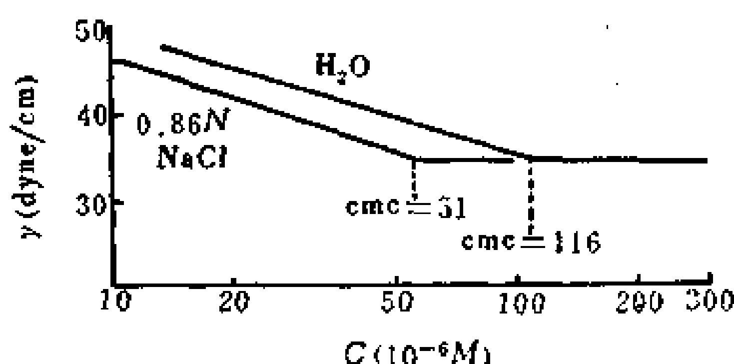


图5.16 C_9H_{19}-⌬-$O(C_2H_4O)_{15}H$ 水溶液的表面张力[17]

图5.16示出无机盐（NaCl）对非离子表面活性剂溶液表面张力的影响[17]。从这些数据和图可以看到，对于非离子表面活性剂，盐效应不大。0.4N NaCl 使 $C_{12}H_{25}SO_4Na$的cmc下降到原来数值的1/16左右，而 0.47N NaCl 仅使 $C_8H_{17}OCH\ (CHOH)_5$ 的 cmc 降至原值的2/3，0.86N NaCl 也只能使 C_9H_{19}-⌬-$O\ (C_2H_4O)_{15}H$ 的 cmc 下降大约一半。同时应看到，NaCl 不能使非离子表面活性剂溶液的最低表面张力降得更低。

在形成胶团的缔合度（聚集数）性质上，无机盐对两类表面活性剂的影响也是不一样的。无机电解质能明显地促进离子表面活性剂的缔合，而对非离子表面活性剂则影响不大（表5.3）。

无机电解质对两类表面活性剂的作用，在本质上是不同的。对于离子表面活性剂，主要是离子之间的电性相互作用，压缩表面活性剂离子头的离子雰厚度，减少它们之间的排斥作用，从而容易吸附于表面并形成胶团。对于非离子表面活性剂，则主要在于对疏水基团的“盐析”或“盐溶”作用，而不是对亲水基的作用。起“盐析”作用时，表面活性剂的 cmc 降低；起“盐溶”作用时则反之。对电解质的盐效应应当总括起来考虑，要考虑到

表5.3 电解质对表面活性剂胶团聚集数的影响(25—26°C)[18]

电解质	电解质浓度	聚集数* (1)	聚集数* (2)
无	—	135	5
$Na_3PO_4 \cdot H_2O$	0.3	128	—
	0.6	142	60
	0.9	154	74
	1.5	169	148
	2.0	204	248
Na_2SO_4	0.3	121	53
	0.6	128	64
	0.9	138	59
	1.5	174	210
	2.0	194	371

* (1) i-C_8H_{17}—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_9H$；(2) $C_{12}H_{25}$—⟨苯环⟩—SO_3Na。

溶质（表面活性剂）分子的各个部分。表面活性剂的极性头部分，无论是处于单体状态或是胶团状态，都与水相接触，而非极性部分则仅在单体状态时与水相接触。因此，非极性的疏水基是水溶液中最易于受无机电解质影响的部分。非离子表面活性剂的一个特性，即在温度升高至一定值时出现浑浊——所谓“浊点”。

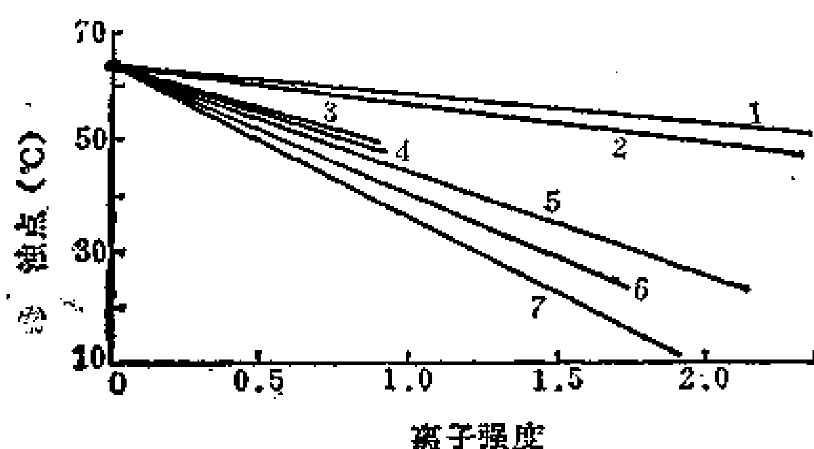


图5.17 电解质对2% C_8H_{17}—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_9H$ 的浊点的影响[19]

1. $AlCl_3$；2. $CaCl_2$及$LiCl$；3. $NaCl$；4. KCl；5. Li_2SO_4；6. K_2SO_4；7. Na_2SO_4。

电解质加到溶液中以后，可以降低非离子表面活性剂的浊点，这就是电解质的盐析作用。它与降低 cmc，增加胶团聚集数相应，使得表面活性剂易缔合成更大的胶团，到一定程度即分离出新相，溶液出现浑浊（“浊点”现象）。图 5.17 示出各种电解质对非离子表面活性剂溶液浊点的影响。自此可以看出，欲使非离子表面活性剂溶液的浊点发生较大的变化，则必须有较大的盐浓度（也即有较大的离子强度）。另外，金属离子的价数并非决定因素，酸根离子则起了主要影响。总括起来说，盐效应是正、负离子作用的总合。实验事实已表明，在降低非离子表面活性剂 cmc 的效率上，正离子的作用大小的次序是：$NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > \frac{1}{2}Ca^{2+}$，负离子的次序则为：$\frac{1}{2}SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^-$。四烷基季铵盐正离子似乎有增加 cmc 之作用，其次序为 $(C_3H_7)_4N^+ > (C_2H_5)_4N^+ > (CH_3)_4N^+$；这与它们对非极性溶质的“盐溶”作用的次序相同。

虽然无机电解质对非离子表面活性剂溶液性质的影响主要是“盐析作用”，但也不能完全忽略电相互作用。对于聚氧乙烯链为极性头的非离子表面活性剂，链中的氧原子可以通过氢键与 H_2O 及 H_3^+O 结合，从而使这种非离子表面活性剂分子带有一些正电性。对于无机电解质对非离子表面活性剂 cmc 以及浊点等所起的作用作一分析，就可以得到比较清楚的说明：表 5.2 中的数据表明，$CaCl_2$ 降低 cmc 的作用不比 NaCl 大（甚至更小），而 Na_2SO_4 的作用却比 NaCl 大。图 5.17 也说明了同样问题，二价的 SO_4^{2-} 比一价的 Cl^- 有更大的作用，三价的 Al^{3+} 却和 Ca^{2+} 及 Li^+ 差不多。这些事实皆说明非离子表面活性剂在水溶液中具有一定的正电性。

在电性作用占主导地位的离子表面活性剂与其相反电荷离子的相互作用中，电解质中的离子价的高低影响甚大。图5.18[10]表明，相同当量浓度的钠、镁(及二价锰)、铝盐(0.1N)，降低十二烷

基硫酸钠的cmc 的能力有所不同，其中以价数高者居于首位。同时，高价离子也比一价离子（Na^+）有更大的降低表面活性剂溶液最低表面张力的能力。此种情况在图5.19中表现得更为突出。

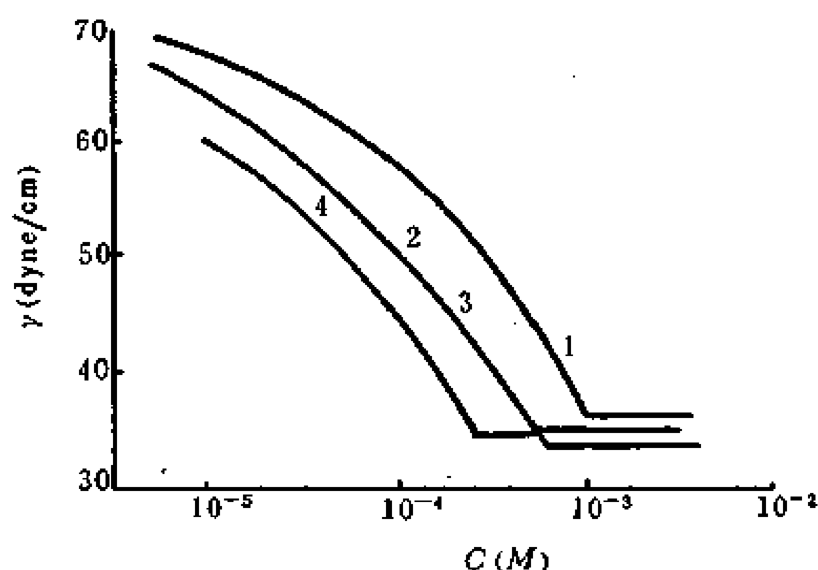


图5.18 金属盐对 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液表面张力的影响(29℃)
1. NaCl; 2. $MgCl_2$; 3. $MnCl_2$; 4. $AlCl_3$ (浓度均为0.1*N*)。

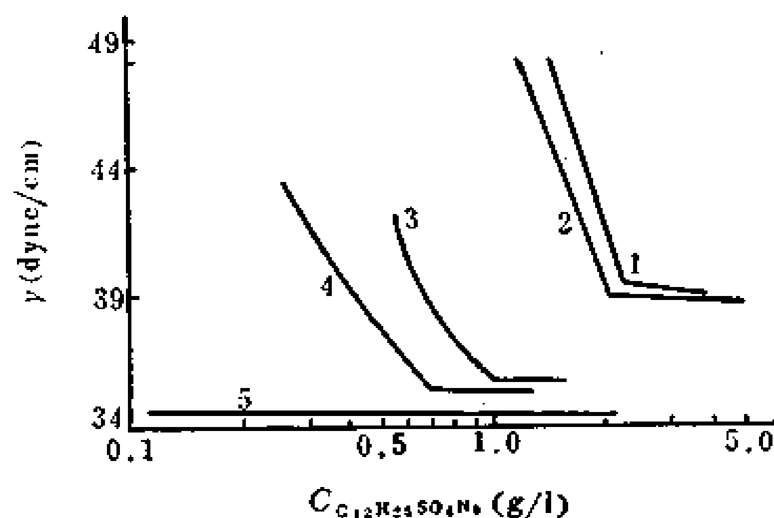


图 5.19 电解质对 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液表面张力的影响[20]
1. 无盐; 2. 9.66×10^{-4}*M* $NaNO_3$ 或 $AgNO_3$; 3. 4.83×10^{-4}*M* $Zn(NO_3)_2$; 4. 9.66×10^{-4}*M* $Zn(NO_3)_2$; 5. 9.66×10^{-4}*M* $Al(NO_3)_3$。

同为一价的钠离子和银离子，所起的作用相同，表面张力-浓度曲线合在一起。二价锌盐的作用很明显，很小的浓度即使$C_{12}H_{25}SO_4Na$的cmc大为降低，最低表面张力亦下降不少。至于三价的铝盐，则在实验中未测出cmc降低之程度，这表示有更强的盐效应。图5.20示出二价反离子(Zn^{2+}，Cu^{2+},Mg^{2+}等）对十二烷基硫酸钠cmc的影响；二者的对数呈直线关系，不管反离子品种如何，价数相同者效应也相似。

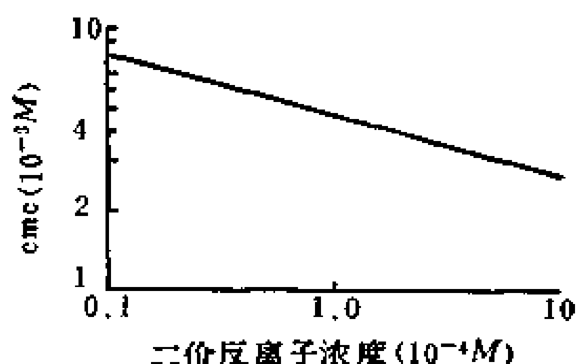


图5.20 二价反离子对 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ cmc 的影响(25℃)[26]

5.3 极性有机物

少量有机物的存在，能导致表面活性剂在水溶液中的cmc很大的变化，同时也常常增加表面活性剂的表面活性，出现了溶液表面张力有最低值的现象，这是早已熟知的事实。一般表面活性剂的工业产品几乎不可避免地含有少量未被分离出去的副产品或原料（作为杂质存在),而这些杂质往往是对表面活性剂溶液性质影响极大的极性有机物（如十二烷基硫酸钠中含有少量的月桂醇)。在实际应用的表面活性剂配方中，为了调节配方的应用性质，也常常加入极性有机物作为添加剂。例如，在表面活性剂配方中加入增泡剂、助洗剂以及其它助剂，以求达到一定的应用目的。因此，对极性有机物在表面活性剂溶液中所起的作用进行讨论，有重要的意义。

脂肪醇的存在对表面活性剂溶液的表面张力、临界胶团浓度以及其它性质（如起泡性、泡沫稳定性、乳化性能及加溶作用等）皆有显著的影响，作用的大小一般是随脂肪醇碳氢链加长而增大。对于表面活性剂cmc的影响，自图5.21、5.22、5.23及

5.24可以得到清楚的阐明：不论是正离子表面活性剂还是负离子表面活性剂，脂肪醇的影响皆相似，其 cmc 都是随醇浓度增加而下降。醇的碳氢链越长，影响越大，但长碳氢链醇的浓度则要受其在水溶液中低溶度的限制。

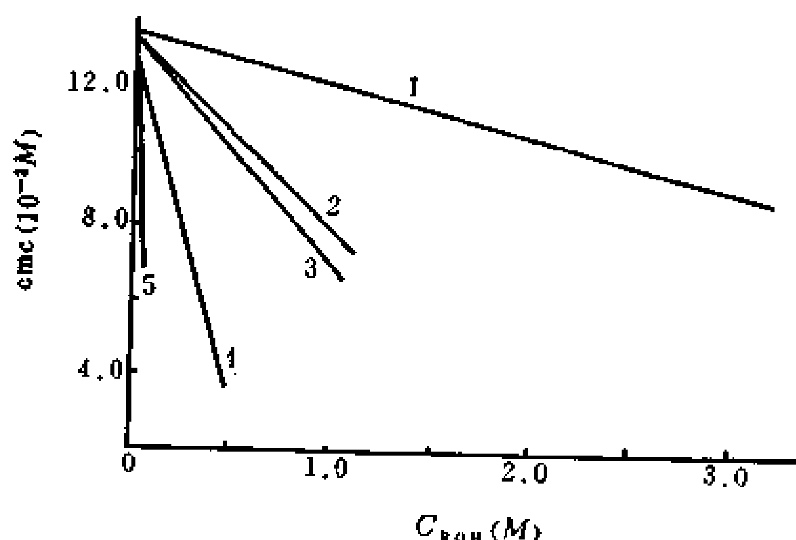


图5.21 几种脂肪醇对 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 的 cmc 之影响（25℃）[15]
1. C_2H_5OH; 2. i-C_3H_7OH; 3. C_3H_7OH;
4. C_4H_9OH; 5. $(C_2H_5)_3COH$.

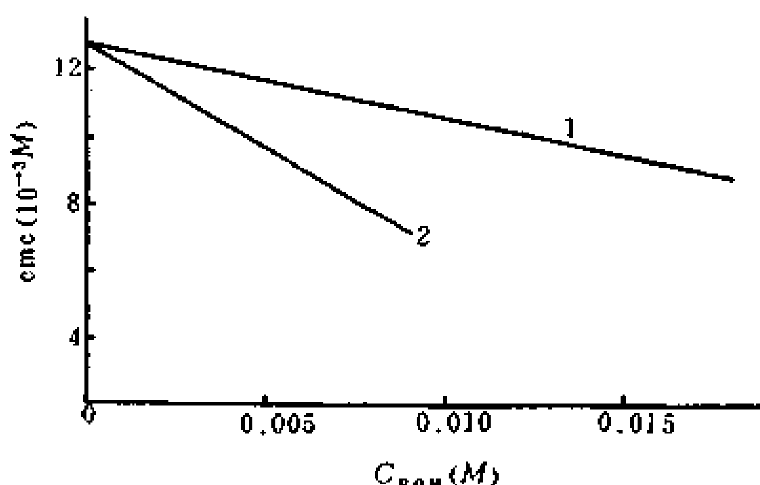


图5.22 己醇和庚醇对 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 的 cmc 之影响（25℃）[15]
1. $C_6H_{13}OH$; 2. $C_7H_{15}OH$.

在所研究的浓度范围内，cmc 随醇浓度作直线变化；而且，此直线变化的变化率的对数为醇分子碳原子数的线性函数；对于一

定的脂肪醇，cmc 随醇浓度的变化率的对数为表面活性剂分子碳氢链中碳原子数的线性函数。对于表面活性剂 $C_nH_{2n+1}COOK$ (n=5、7、9、11、13) 系列及脂肪醇 $C_nH_{2n+1}OH$ (n=2—10) 系列，实验结果符合下列公式：

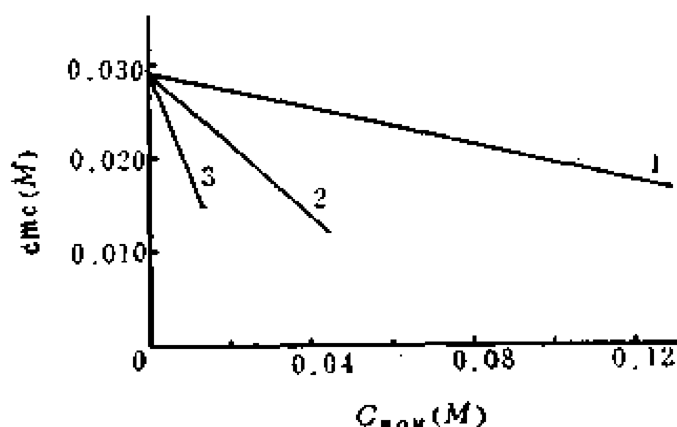


图5.23 乙、丙、丁醇对十二酸钾 cmc 的影响(10℃)[15]
1. C_2H_5OH; 2. C_3H_7OH; 3. C_4H_9OH.

$$\ln(-dC/dC_a) = -0.69m_i + 1.1m_a + K \qquad (5.24)$$

式中，m_i 及 m_a 分别为表面活性剂碳氢链及醇碳氢链中的碳原子数，$-dC/dC_a$ 为 cmc 随醇浓度的变化率。当醇的碳氢链长超过表面活性剂的碳氢链长时（如 $C_{10}H_{21}OH$-$C_7H_{15}COOK$ 体系），实验结果与式 (5.24) 有偏差，这可能由于 ROH（醇）的碳氢链不易（或不完全）插入有较短碳氢链的胶团中的缘故[5]。

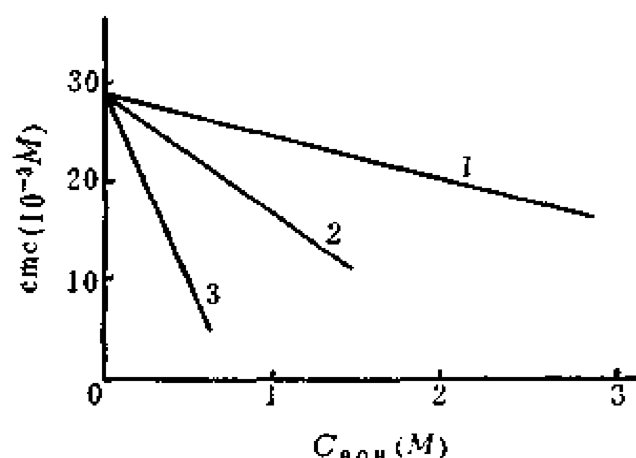


图5.24 戊、己、庚醇对十二酸钾 cmc 的影响 (10℃)[15]
1. i-$C_5H_{11}OH$; 2. $C_6H_{13}OH$; 3. $C_7H_{15}OH$.

基于脂肪醇能插入（参加）表面活性剂胶团的假设，可以自胶团形成的理论来考虑脂肪醇对 cmc 的影响。自式 (4.43) cmc 与胶团表面电荷密度的关系，可得出

$$\ln C_i = K_0(\ln \sigma^2 - \ln C_i') + A_2 \qquad (5.25)$$

式中，σ 为表面电荷密度，$A_2 = A_1 + K_0 \ln \frac{2000\pi}{DN_0kT}$，无外加电

解质时，$C_i=C_i'$。设 x_a 及 x_s 分别为醇及表面活性离子在胶团中的摩尔分数，混合物的 cmc 为 C_M，则得

$$\ln C_M=K_0[\ln x_s^2\sigma^2-\ln C_M]+\ln x_s+A_2 \tag{5.26}$$

联合式 (5.25) 及 (5.26) 即得

$$\ln\frac{C_M}{C_i}=\frac{1+2K_0}{1+K_0}\ln x_s=K_a\ln x_s \tag{5.27}$$

或

$$C_M=C_ix_s^{K_a}=C_i(1-x_a)^{K_a} \tag{5.28}$$

对于一般离子表面活性剂，$K_a\approx1.4$ (当 $K_0\approx0.6$ 时)。由此可见，$C_M<C_i$，即溶液中加入脂肪醇后使表面活性剂的 cmc 下降，这与事实相符。

若醇分子的碳氢链部分自水溶液中迁移至胶团内的能量降低值与其碳原子数成正比，则可应用下列分布定律的表达式：

$$C_a/x_a=A_3\exp(-m_a\omega/kT) \tag{5.29}$$

式中，C_a 为醇在溶液中的浓度，m_a 为醇分子的碳原子数，A_3 为一常数。

当醇分子参加胶团的比例较小，即 $x_a\ll1$ 时，则式 (5.28) 或式 (5.27) 简化为

$$C_M=C_i(1-K_ax_a) \tag{5.30}$$

将式 (5.29) 及式 (5.30) 合并，得

$$C_M=C_i[1-K_aC_aA_3^{-1}\exp(m_a\omega/kT)]$$

即

$$\frac{C_i-C_M}{C_a}=A_4C_i\exp(m_a\omega/kT) \tag{5.31}$$

或

$$\ln\frac{C_i-C_M}{C_a}=\ln C_i+\frac{m_a\omega}{kT}+A_5 \tag{5.32}$$

($A_4=K_aA_3^{-1}$、$A_5=\ln A_4$) 与式 (4.44) 合并，即得

$$\ln\frac{C_i-C_M}{C_a}=-\frac{m_i\omega}{(1+K_0)kT}+\frac{m_a\omega}{kT}+A_6 \tag{5.33}$$

式中，$A_6=A_5+A/(1+K_0)$，为一常数。此式与经验公式(5.24)相当。

比较式 (5.33) 与式 (5.24)，可得

$$\omega/(1+K_0)kT=0.69 \tag{5.34}$$

及

$$\omega/kT=1.1 \tag{5.35}$$

若 $K_0=0.6$，自此二关系皆得出 $\omega=1.1kT$，这一结果与自同系物在水溶液中的胶团形成理论所得出的数据相符（见第四章），进一步确定了碳氢链中 CH_2 基自水溶液迁移至胶团中的自由能变化值，也说明了胶团形成理论基本上与事实相符。

与上述脂肪醇不同，某些水溶性较强、极性较强的极性有机物添加剂，是使表面活性剂cmc上升，而不是下降。最常见的这类添加剂有尿素、N-甲基乙酰胺、乙二醇、1,4-二氧六圜等。在图5.25中，溴化十烷基三甲基铵cmc即是随添加剂二氧六圜及乙二醇浓度增加而上升。表5.4[21]列出尿素对碘化十二烷基吡啶cmc的影响。不管是在纯水中还是在稀的盐溶液中，cmc都随尿素浓度的增加显著上升。

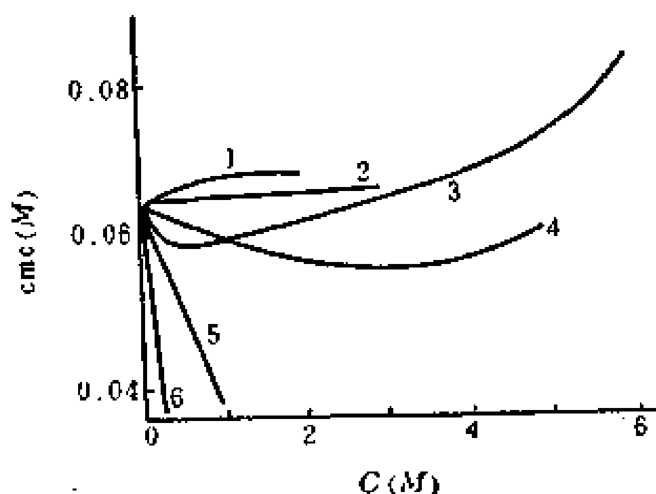


图5.25　各种添加剂的浓度变化对于 $C_{10}H_{21}N^+(CH_3)_3Br^-$ 的cmc之影响

1. O　O（二氧六圜）；2. $HOCH_2CH_2OH$；3. CH_3OH；4. C_2H_5OH；5. C_3H_7OH；6. C_4H_9OH.

图5.26示出几种添加剂对非离子表面活性剂 $C_8H_{17}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_9H$ 水溶液表面张力的影响。$CH_3CONHCH_3$ 使表面

表5.4 尿素对$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)^+I^-$的cmc之影响[21](25°C)

介质		cmc(*M*)		
		未加尿素	3.4*M* 尿素	5.9*M* 尿素
H_2O		0.0053	0.0093	0.0136
$Na_2S_2O_3$	0.0001*M*	0.0052	0.0093	0.0139
$Na_2S_2O_3$	0.001*M*	0.0048	0.0091	0.0133

活性剂的表面活性大为降低（比较曲线1和2），表面张力升高，cmc亦变大。果糖与木糖则使表面活性增高，表面张力和cmc皆降低。图5.27示出溶液中果糖和N-甲基乙酰胺的浓度变化对离子表面活性剂$C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液在聚乙烯表面的润湿角θ（即接触角）的影响（横坐标为添加剂的浓度）。θ随C下降，表明果糖浓度增加时，溶液的表面张力降低，润湿性变好；曲线(2)则表明溶液表面张力随浓度升高，表面活性降低，润湿性变差。对于这种现象，一般认为是水结构生成或破坏之结果。尿素及

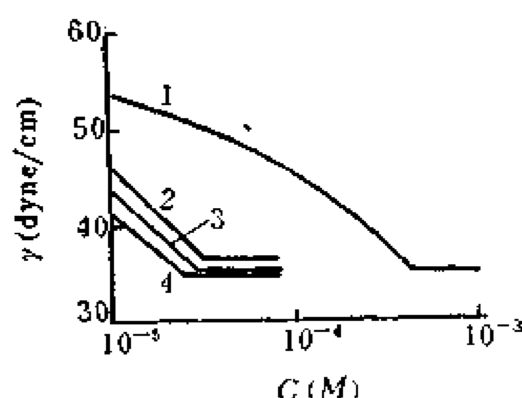


图5.26 几种添加剂对 $C_8H_{17}-\langle\bigcirc\rangle-O(C_2H_4O)_8H$ 溶液表面张力的影响[22]
1. 3*M* N-甲基乙酰胺； 2. 无添加剂；
3. 1*M* 果糖； 4. 1*M* 木糖。

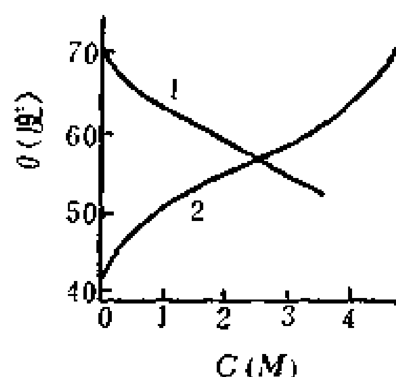


图5.27 添加剂对润湿角的影响[22]
1. 果糖，$3\times10^{-3}M$ $C_{12}H_{25}SO_4Na$； 2. N-甲基乙酰胺，$1\times10^{-2}M$ $C_{12}H_{25}SO_4Na$。

N-甲基乙酰胺一类化合物，在水中易于通过氢键与水分子结合；相对说来即使水本身的结构易于破坏，而不易形成。对于表面活性剂分子疏水基碳氢链周围的“冰山”结构，尿素这类化合也同样地起破坏作用，使其不易形成。这就会使表面活性剂吸附于表面及形成胶团的趋势减小，于是显示出表面活性降低和临界胶团浓度升高的现象。

一般认为碳原子数少的脂肪醇也有破坏水结构的作用。但在醇浓度较小时，醇分子本身的碳氢链周围即有“冰山”结构，所以醇分子参与表面活性剂胶团形成的过程是容易自发进行的自由能降低过程，溶液中醇的存在就使胶团容易形成，cmc降低。这种情况在图5.25中已有所表现。在浓度小时，CH_3OH及C_2H_5OH使表面活性剂的cmc降低；在浓度高时，则cmc随浓度变大而增加，此时脂肪醇也起着与尿素类相似的破坏水结构的作用。在脂肪醇中从甲醇直到己醇皆有此性质。图5.28即示出丙、丁、戊、己醇、环己醇、环戊醇的浓度变化对正离子表面活性剂，$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$及负离子表面活性剂，$C_{12}H_{25}SO_4Na$的cmc的影响[23]。所有这些碳原子较多的醇类皆有上述甲醇和乙醇的性

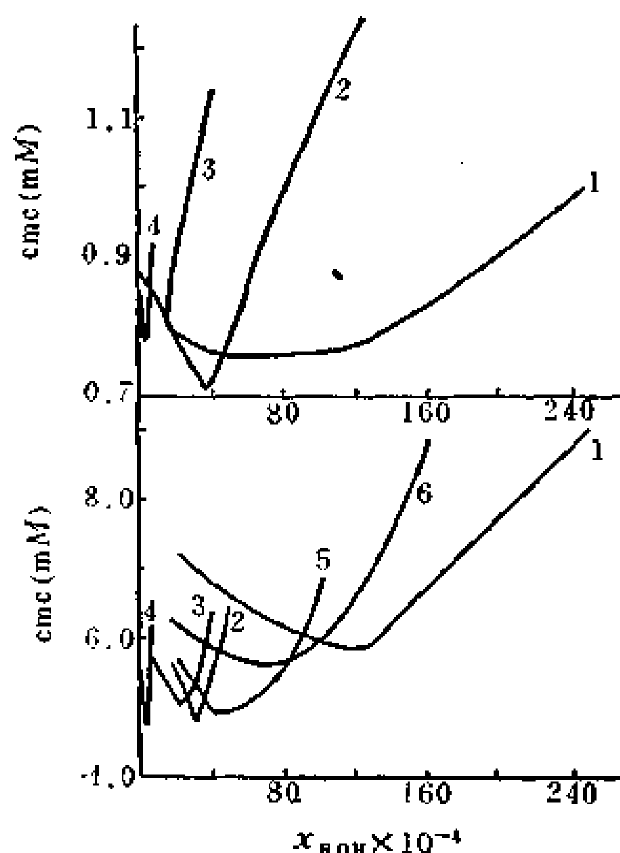


图5.28 醇对cmc的影响（30℃）
1. C_3H_7OH；2. C_4H_9OH；3. $C_5H_{11}OH$；4. $C_6H_{13}OH$；5. ⬠-OH；6. ⬡-OH；
上图：$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$；
下图：$C_{12}H_{25}SO_4Na$。

质。由于浓度增加，溶剂性质改变，使表面活性剂（未缔合分子）的溶度变大，从而使 cmc 上升；或是由于浓度增加而使溶液的介电常数变小，于是胶团的离子头之间的排斥作用增加，不利于胶团形成，cmc 变大。

尿素等水溶性的、强极性的添加物能使有聚氧乙烯链的非离子表面活性剂 cmc 有比较大的改变。自前面图 5.26 所示的曲线 1 与 2 的对比就可以看出，C_8H_{17}-⟨苯环⟩-$O(C_2H_4O)_9H$的 cmc，在加 $CH_3CONHCH_3$ 之前后相差近十倍。图5.29 亦示出此类添加剂对于 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H(C_{12}E_6)$ 溶液性质的影响：表面活性降低，cmc 增加[24]。

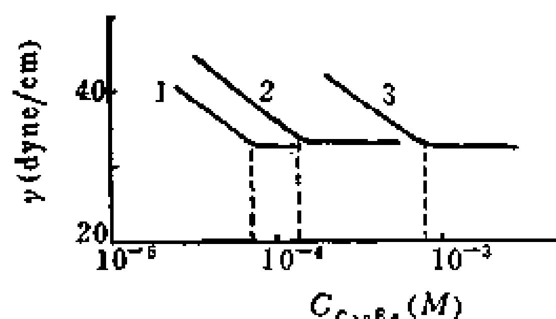


图5.29 添加剂对 $C_{12}E_6$ 溶液表面张力的影响
1. H_2O; 2. $3M$ $CO(NH_2)_2$; 3. $3M$ $CH_3CONHCH_3$。

在 $3M$ $CH_3CONHCH_3$ 溶液中，$C_{12}E_6$ 的 cmc 比未加添加物时亦大十倍左右。尿素的影响则较小。此类能使表面活性剂的 cmc 增加的强极性添加物，也能使表面活性剂在水中的溶度大为增加。例如$C_{16}H_{33}SO_4Na$，在28℃时在水中几乎不溶（$<10^{-4}M$），而在 $3M$ $CH_3CONHCH_3$水溶液中则溶度剧增至 $0.01M$ 以上[24]。

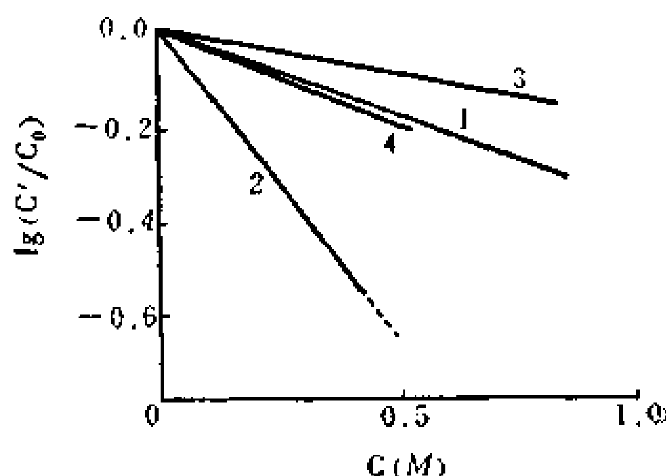


图5.30 多元醇对 NP-13的cmc 的影响(25℃)
1. 山梨糖醇；2. 环已六醇；3. 山梨糖醇加6M尿素；4. 环已六醇加6M尿素(C为醇浓度；C'/C_0为 cmc 比值)。

另外一类强极性的、水溶性的添加物，如果糖、木糖（见图5.26）以及山梨糖醇、环已六醇（图5.30）[25]，则使表面活性

剂的cmc降低。图5.30表明，环己六醇下降cmc的作用大于山梨糖醇。当环己六醇浓度为0.5M时，C_9H_{19}-⟨⟩-$O(C_2H_4O)_{13}H$（NP-13）的cmc可降至无醇时的1/4（甚至还小）。当溶液中有尿素（6M）存在时，加入多元醇仍然能降低cmc，但由于尿素这一水结构破坏者的影响，降低cmc的效率较差。这两种多元醇对聚氧乙烯链较长的C_9H_{19}-⟨⟩-$O(C_2H_4O)_{31}H$亦有类似作用，只是作用较小[25]。我们认为山梨糖醇与环己六醇的主要作用是使表面活性剂分子的疏水基在水中的稳定性降低，于是易于形成胶团；而不能解释为降低水之活度；因若如此，则上述两表面活性剂中的水化程度较大的C_9H_{19}-⟨⟩-$O(C_2H_4O)_{31}H$之cmc应下降更多，实际上并非如此。

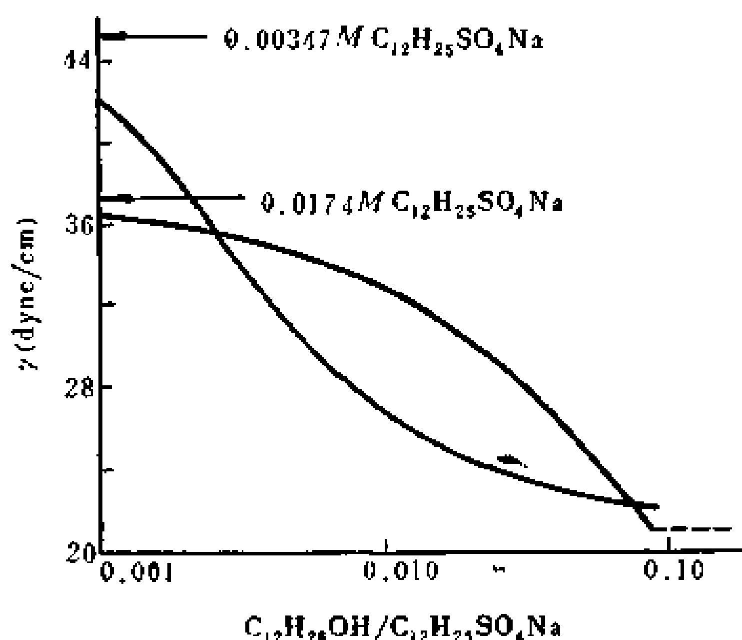


图5.31　十二醇对十二烷基硫酸钠水溶液表面张力的影响[26]

极性有机物的存在对表面活性剂溶液的表面张力有显著影响。图5.31示出十二醇的强烈作用。在浓度固定的十二烷基硫

酸钠溶液中加入十二醇后，表面张力即随醇浓度增加而下降，浓度为0.0174M溶液的表面张力从无醇时的37达因/厘米下降到醇与表面活性剂之比为0.08时的22达因/厘米。浓度为0.00347M溶液约自45达因/厘米降至23达因/厘米，影响更为显著。应注意到，0.0174M这一浓度已超过$C_{12}H_{25}SO_4Na$的cmc，溶液表面张力已达极限值(37达因/厘米)；但在<cmc的溶液（0.00347M）中加入少量$C_{12}H_{25}OH$后，却能使表面张力下降到23达因/厘米之低！

在$C_8H_{17}OH/C_8H_{17}SO_4Na$体系中，也有类似情况。图5.32示出$C_8H_{17}OH$与$C_8H_{17}SO_4Na$比例为0.109时的溶液表面张力。自图可以看出，当$C_8H_{17}SO_4Na$的浓度到0.055m以后（直到0.11m），表面张力达最低值（22达因/厘米）；浓度为0.02m时的表面张力也仅为28达因/厘米。与无醇的$C_8H_{17}SO_4Na$溶液相比较，醇的存在使溶液表面张力大为降低：0.02m、0.05m及0.1m $C_8H_{17}SO_4Na$溶液的表面张力分别为64、53、43达因/厘米左右；浓度在0.11m以上时，溶液表面张力又上升，这是由于$C_8H_{17}OH$参加胶团形成，被加溶于胶团之中的缘故。0.0015M正辛醇水溶液的表面张力为42达因/厘米，而加入$C_8H_{17}SO_4Na$溶液(0.1M)中后，却使表面张力降至25达因/厘米[27]。这可能由于$C_8H_{17}OH$与$C_8H_{17}SO_4Na$的分子间有较强烈相互作用（碳氢链间的疏水作用加极性头间的氢键结合），因而醇分子及表面活性离子在表面

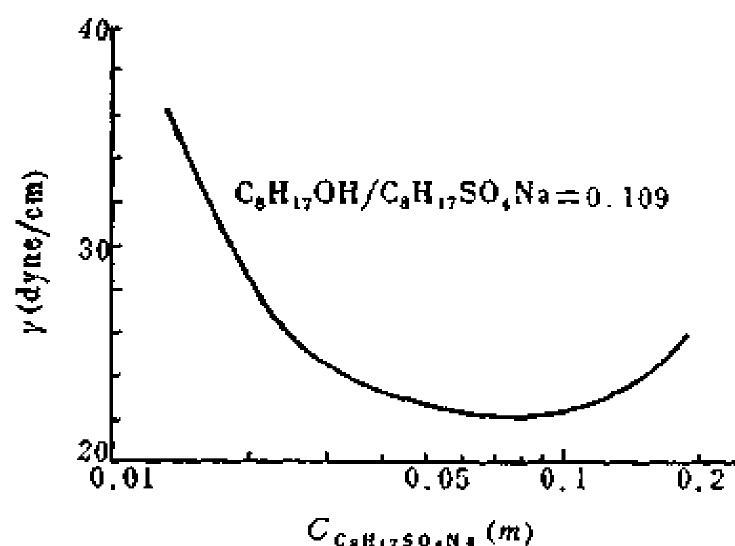


图5.32　正辛醇对辛基硫酸钠水溶液表面张力的影响(15℃)

上的定向排列很紧密，大大改变了水表面性质，使之接近非极性表面，表现出很低的表面张力。对于$C_{12}H_{25}OH$-$C_{12}H_{25}SO_4Na$体系溶液的表面，情况亦复如此。

加醇后的表面活性剂溶液，在其它一些性质上也有突出的变化。溶液的表面粘度，由于加入醇后而增加。图5.33即示出在表面活性剂$C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液中加入$C_{12}H_{25}OH$后的表面粘度曲线[26]。当溶液中无醇或仅有极少量醇时，表面粘度与水无异；当醇与表面活性剂比达3/100以上时，则表面粘度大为增加。表面粘度的增加似乎和上述的表面吸附分子的紧密定向排列有关。实验中发现，气体透过液膜的速度，在$C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液中有$C_{12}H_{25}OH$存在时，比无醇时慢，这也间接表明有醇时的表面吸附膜比较致密，抑制了气体通过。

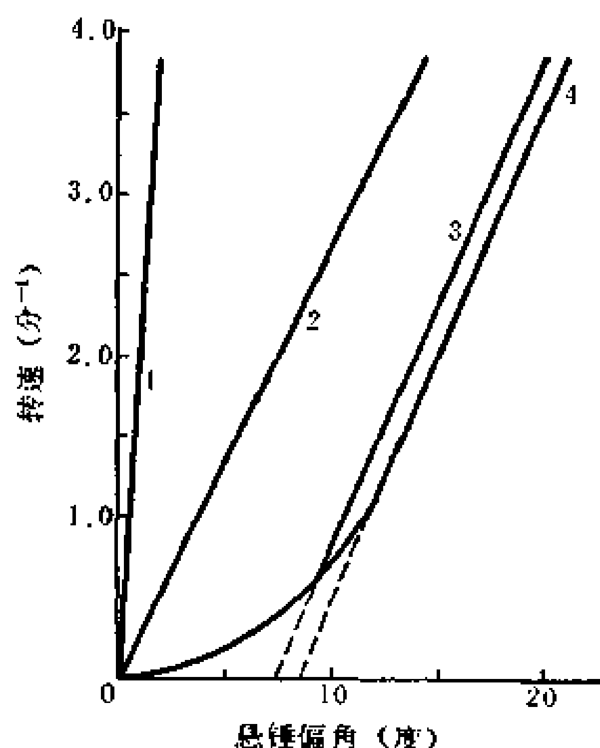


图5.33 $C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液的表面粘度 $C_{12}H_{25}OH/C_{12}H_{25}SO_4Na$——1. 0:1; 2. 3:100; 3. 5:100; 4. 8:100。

在有醇存在的表面活性剂溶液中，表面张力随表面形成时间的变化与无醇时不同，到达平衡需要较长的时间。图5.34表明十二烷基硫酸钠溶液的表面张力与浓度的关系。曲线1及2为同一样品而表面陈化时间不同所得的结果。曲线2、3、4则为陈化时间相同而溶液不同的结果，在曲线转折点以下浓度的表面张力值基本上重合在一起。实验中发现，高度提纯的$C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液，其平衡表面张力曲线与陈化一秒的表面张力曲线相近。对于

较长链的脂肪酸及脂肪醇，其水溶液的表面张力的平衡值也能在较快的时间内达到。但对于含有少量 $C_{12}H_{25}OH$ “杂质”的 $C_{12}H_{25}SO_4$ 溶液，其表面张力的时间效应则很长。因此，可以认为溶液表面张力的长时间效应可能是由于醇与表面活性剂竞争吸附的结果。

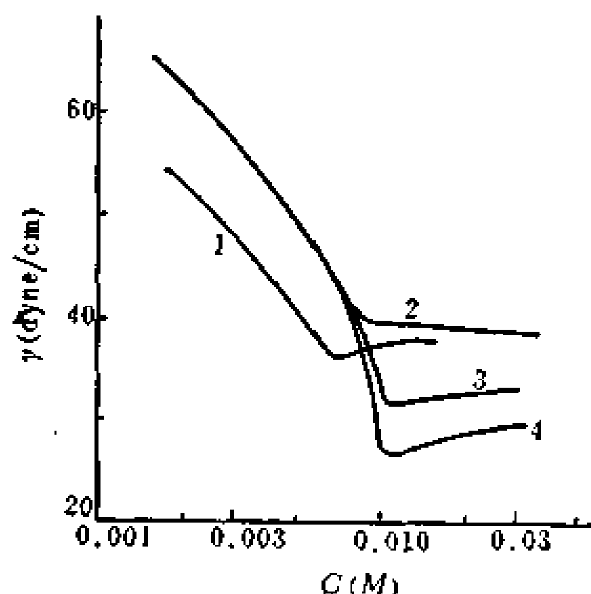


图5.34 十二烷基硫酸钠溶液的表面张力[26]
1. 原样品，陈化5分钟；2. 原样品，陈化1秒钟；3. 加3%$C_{12}H_{25}OH$，陈化1秒钟；4. 加5%$C_{12}H_{25}OH$，陈化1秒钟。

此种时间效应在用振荡射流法研究动表面张力时也有明显的表现。图5.35表示有少量醇($C_{12}H_{25}OH$)和酸($C_{11}H_{23}$—COOH)存在条件下的0.015N $C_{12}H_{25}SO_4Na$(记为$C_{12}SNa$)溶液的动表面张力[28]。从图中可以看出：无醇或酸时，$C_{12}SNa$ 溶液在很短时间内即达到平衡表面张力值(37.7达因/厘米)，而有醇或酸存在时则慢得多。$C_{12}SNa$ 浓度较小时［图5.36各曲线右边数字是平衡的(静)表面张力值］，到达平衡表面张力的时间比浓度大时慢，但仍比有醇存在时快得多。这些结果说明了，混合溶液中 $C_{12}H_{25}OH$ 与 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 在吸附时争夺表面的可能性。

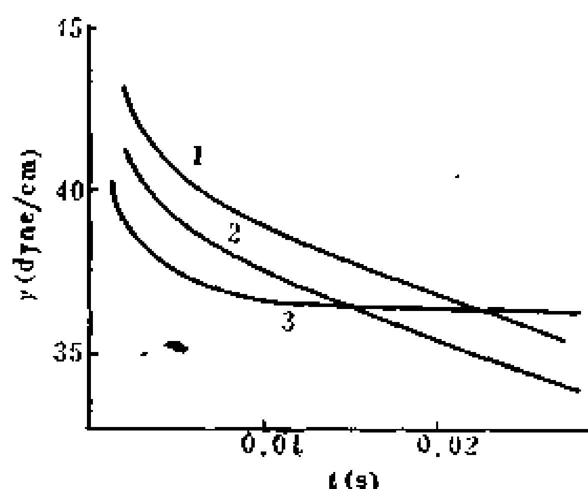


图5.35 0.015N $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水溶液的表面张力(25℃)
1. 加7% $C_{12}H_{25}OH$；2. 加7% $C_{11}H_{23}COOH$；3. 无添加物。

最后，简要叙述一

下表面活性剂助溶剂的作用。烷基苯磺酸盐，其中特别是自四聚丙烯生产出来的烷基苯磺酸盐，在水中的溶度太小，于应用不利，在需要以其制成“液体肥皂”时则更是如此。因此，需要在配方中加入增加溶度的添加剂（即助溶剂）。前面叙述过的极性有机物 $CH_3CONHCH_3$， 对于 $C_{16}H_{33}SO_4Na$ 即为一种助溶剂。尿素也有助溶作用。除了这类一般极性有机物，更常用作助溶剂的是二甲苯磺酸钠一类化合物。这类化合物实际上已非一般极性有机物，而是有机盐（有机电解质）。30%二甲苯磺酸钠与70%十二烷基苯磺酸钠的混合物，比单纯的十二烷基苯磺酸钠的水溶性要好得多，而且其它特性亦与单纯的表面活性剂很接近，并不因混入相当大量的非表面活性剂而显著降低表面活性。图5.37及图5.38示出一些助剂对表面活性剂溶解性的影响[29]。图5.37中各种助剂为：1. 二甲苯磺酸钠(NaXS)；2. 辛基硫酸钠(NaOS)；3. 二甲苯磺酸钠+4%Na_2SO_4； 4. 二甲苯磺酸钠 +5% 椰子油酰二乙醇胺 (CDEA)；5. 辛基硫酸钠 +5% 椰子油酰二乙醇

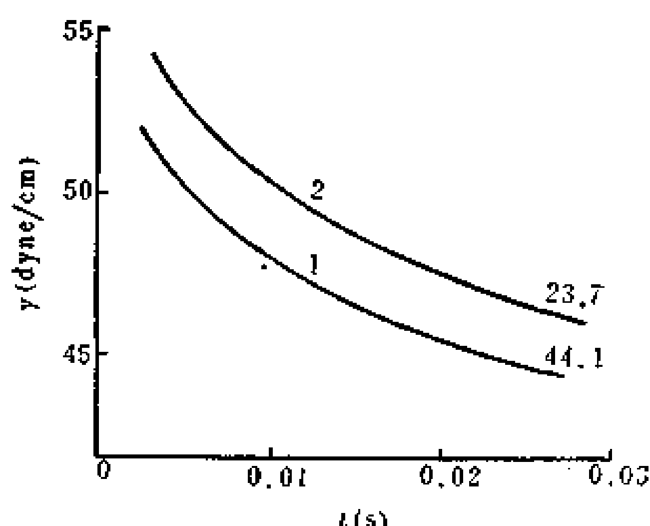


图5.36 0.005N $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水溶液的动表面张力(25℃)[28]
1. 无醇；2. 加7% $C_{12}H_{25}OH$；图右下部数字为平衡表面张力值。

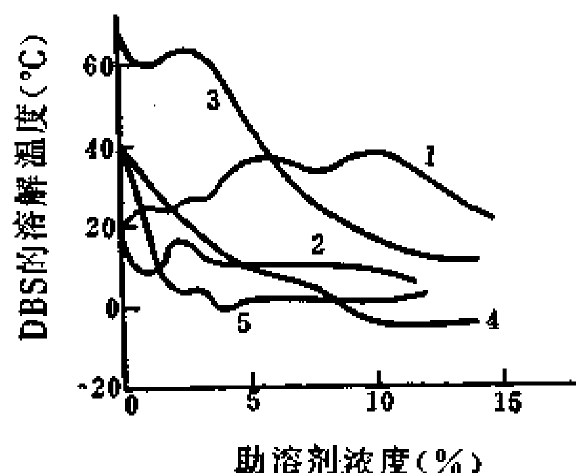


图5.37 助溶剂对10%十二烷基苯磺酸钠溶解性的影响

胺。图 5.38 中示出的各种助剂分别为：1. $C_2H_5CONH_2$；2. $C_5H_{11}CON(C_2H_4OH)_2$；3. $C_4H_9CONH_2$；4. $C_7H_{15}CON(C_2H_4OH)_2$；5. 尿素；6. 乙基脲；7. 乙基脲+3%椰子油酰二乙醇胺。

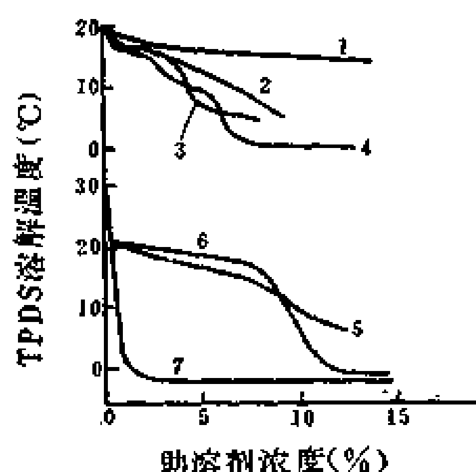


图5.38 各种助溶剂对10%四聚丙烯苯磺酸钠溶解性的影响

自图可以看出，在所研究的范围内，单独一种助溶剂（如图中所示的 NaXS、NaOS 及乙基脲）的作用并不很大，但当有另一种添加剂（如CDEA）存在时，则助溶剂的效率大大提高，在浓度较稀时即可将表面活性剂的溶解（到 10% 浓度）温度显著降低。由于助溶作用的机理、体系及各种因素均甚复杂，现时尚无定论，有待于进一步研究。

5.4 非离子表面活性剂与离子表面活性剂的混合物

此类表面活性剂混合物早已得到广泛的实际应用。非离子表面活性剂（特别是聚氧乙烯基作为亲水基）加到一般肥皂中，量少时起到钙皂分散作用（防硬水作用），量多时则形成低泡洗涤剂配方，可用于机械洗涤操作中。烷基苯磺酸盐和烷基硫酸盐也常与非离子表面活性剂复配使用，可以获得比单一表面活性剂更优良的洗涤性质、润湿性质以及其它性质。虽然混合表面活性剂已经在实际应用中积累了大量经验，但在实验室中对其深入、细致的规律性研究还不够。

在非离子表面活性剂中加入离子表面活性剂后，将使浊点升高，但是这种混合物的浊点不清楚，界限不够分明，实际上常有一段较宽的温度范围。图 5.39 表明一些商品离子表面活性剂对

非离子表面活性剂 Triton X-100 即 C_8H_{17}-⟨苯环⟩-$O(C_2H_4O)_9H$ 溶液浊点的影响[19]。此种影响比较显著，当R-⟨苯环⟩-SO_3Na 占表面活性剂总量的 2%时，即可把原溶液的浊点升高约20℃。

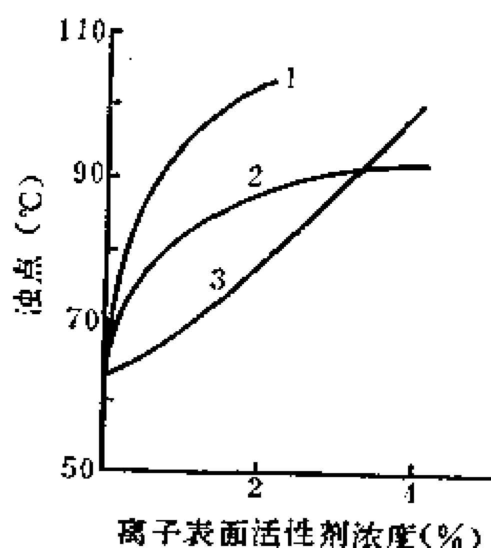


图5.39 负离子表面活性剂对Triton X-100 溶液浊点的影响

1. R-⟨苯环⟩-SO_3Na;
2. R-⟨苯环⟩-$(OC_2H_4)_nSO_4Na$;
3. R-⟨苯环⟩-$(OC_2H_4)_nSO_3Na$。

对非离子表面活性剂与离子表面活性剂混合物溶液进行电导测量时发现，当非离子表面活性剂含量越来越多时，电导性质随溶液浓度变化的转折点(表征胶团形成)就变得越来越不确定，而趋于消失。图5.40及图5.41即表明此种情况*。两图所示的离子表面活性剂皆为十二烷基硫酸钠，非离子表面活性剂则分别为十二醇聚氧乙烯醚，及环氧乙烷与环氧丙烷聚合而成的聚醚。自图 5.41 可以看出，当聚醚的浓度逐渐增加时，A-$\sqrt{C}$ 曲线的转折点向浓度小的方向移动，此即说明 cmc 逐渐下降，当聚醚浓度到达 5mM后，则转折点消失。这种变化情况与在离子表面活性剂溶液中加入低碳醇的情况相似。在用其它实验方法测量非离子表面活性剂与离子表面活性剂的混合溶液性质时，这种情况亦曾出现。图 5.42 所示的电动势(EMF) 与混合溶液浓度的关系即为此种情况：cmc 值随非离子表面活性剂的比例上升而下降。

图5.43—5.45进一步示出非离子表面活性剂与离子表面活性剂混合溶液的 cmc 随聚氧乙烯链长及温度的变化情形。由此可以看出，在离子表面活性剂中只要有少量非离子表面活性剂存在，

* 以下文中，以 C_nE_m 代表 $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$；例如，$C_{12}E_{20}$ 即为 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{20}H$。

即可使cmc大为降低；另外，当聚氧乙烯链的环氧乙烷数增至7以上时，cmc-x（摩尔分数）曲线的形式与环氧乙烷数小于7时（如图5.43的$C_{12}E_4$）不同。

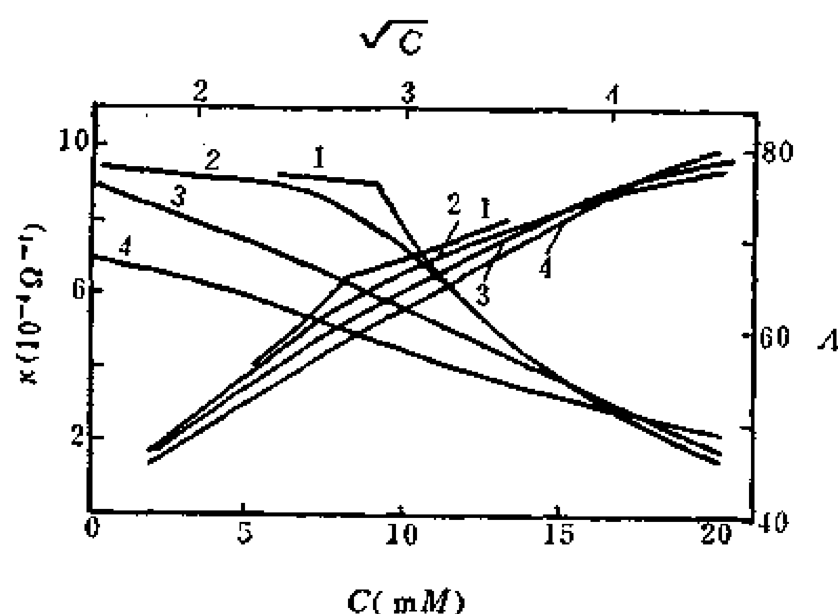


图5.40 $C_{12}E_{20}$对$C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液电导性质的影响[39]
$C_{12}E_{20}$浓度：1．0；2．$10^{-4}M$；3．$10^{-3}M$；4．$10^{-2}M$。

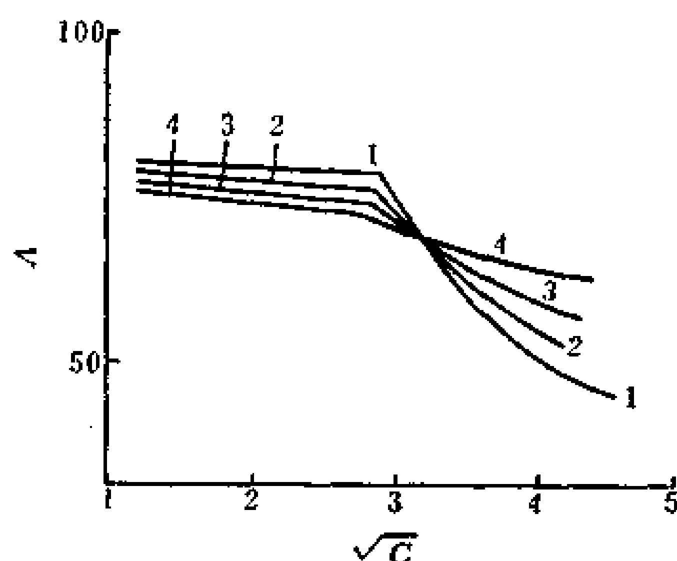


图5.41 聚醚(EP-420)对$C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液当量电导(Λ)的影响[40]
EP-420浓度：1．0；2．0.1mM；3．1mM；4．5mM。

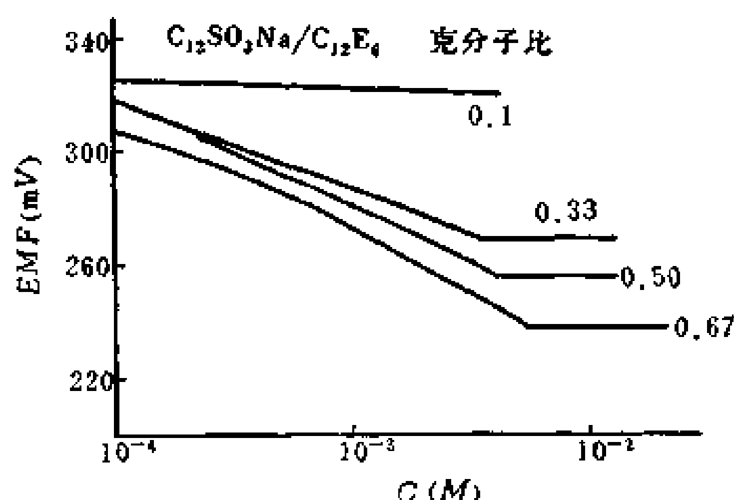


图5.42 $C_{12}H_{25}SO_3Na$-$C_{12}E_4$ 混合溶液的电动势[31]

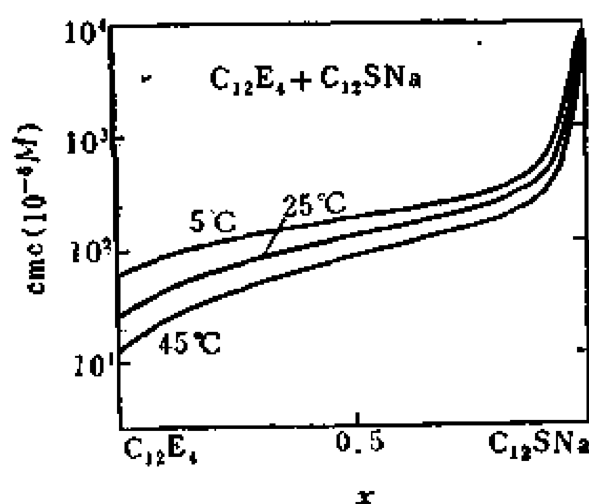


图5.43 $C_{12}E_4$-$C_{12}SNa$混合溶液的cmc[32]

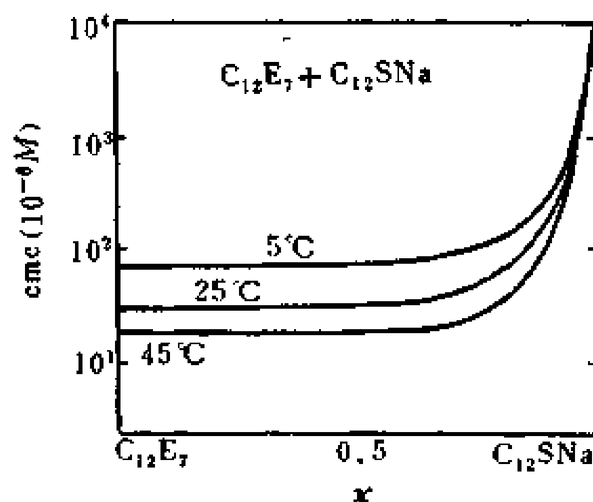


图5.44 $C_{12}E_7$-$C_{12}SNa$ 混合溶液的cmc[32]

如果将实验所得曲线（cmc-x 曲线）与理论计算所得曲线（参看 5.1 节）进行比较，可以看出非离子表面活性剂与离子表面活性剂混合溶液的 cmc 值低于理论值。图 5.46 示出 $C_{12}E_8$-$C_{12}SNa$ 体系（在 0.5N NaCl 溶液中）的 cmc-x 关系，虚线所

示的计算值曲线位于实验点之上。若离子表面活性剂与非离子表面活性剂的cmc值很接近，则混合物溶液的cmc与理论计算值的偏差将更明显。图5.47上部的C_8E_6-$C_{12}SNa$体系的cmc-x曲线即为一典型例子：在很大的摩尔分数范围内，混合物的cmc皆低于单一表面活性剂的cmc，曲线中出现很平的最低值。图5.47下部则示出，正离子表面活性剂$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$与非离子表面活性剂$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$混合物的cmc-$x$关系中也有广平的最低值。

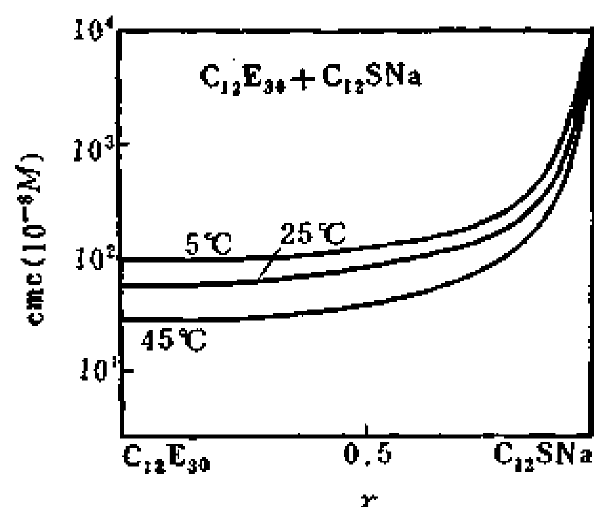


图5.45 $C_{12}E_{30}$-$C_{12}SNa$混合溶液的cmc[32]

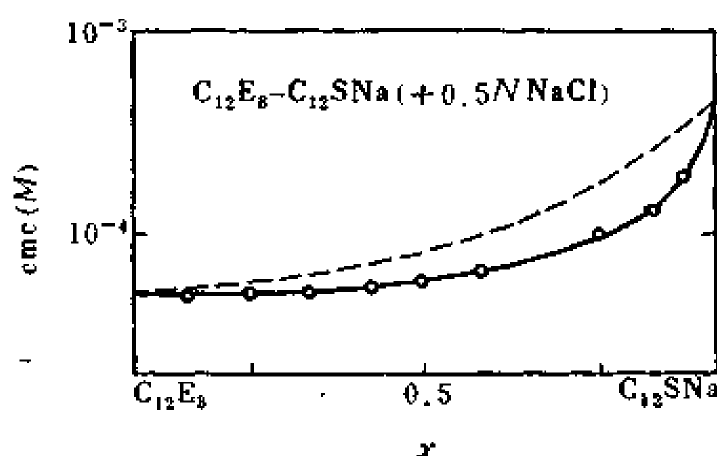


图5.46 $C_{12}E_8$-$C_{12}SNa$混合溶液的cmc（25℃）[6]

从以上情况看来，非离子表面活性剂与离子表面活性剂在溶液中形成混合胶团，非离子表面活性剂分子“插入”胶团中（和脂肪醇与离子表面活性剂的作用相似）后，使原来的离子表面活性剂的“离子头”之间的电性斥力减弱[32]，再加上两种表面活性剂分子的碳氢链间的疏水作用，而较易形成胶团；于是混合溶液

的cmc下降。

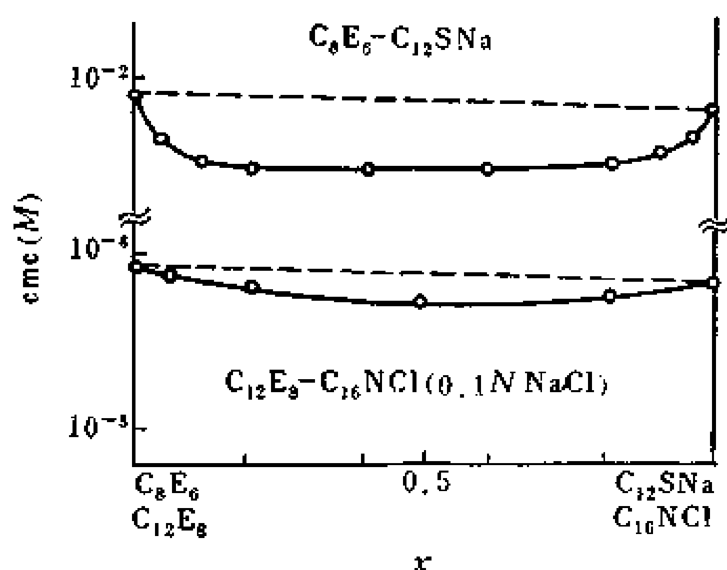


图5.47 混合表面活性剂的cmc(25℃)[16] [$C_{16}NCl$即$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$]

非离子表面活性剂与离子表面活性剂的相互作用，在溶液内部性质上表现于混合cmc的变化；相互作用也将表现于溶液表面性质随组成的变化上。$C_{12}H_{25}SO_4Na$作为一种典型的离子表面活性剂，当加入非离子表面活性剂$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$（即$C_{12}E_5$）以后，溶液的表面张力发生变化，表面活性增高。图 5.48 示出有不

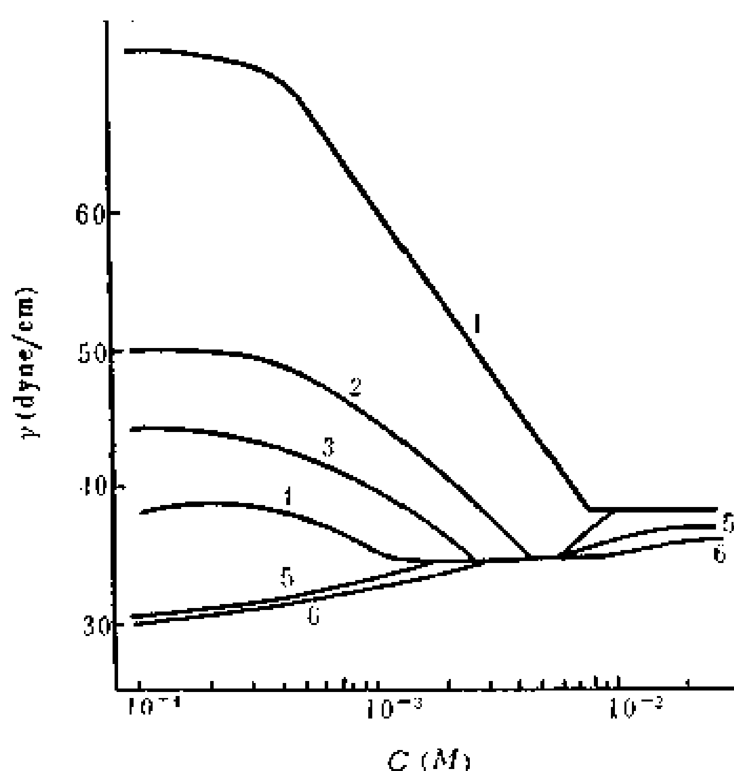


图5.48 $C_{12}H_{25}SO_4Na$水溶液之表面张力(25℃)[33]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$水溶液中$C_{12}E_5$浓度(M)：
1. 0；2. 5×10^{-6}；3. 1×10^{-5}；4. 2×10^{-5}；5. 2.5×10^{-5}；6. 1.0×10^{-4}。

同 $C_{12}E_5$ 浓度时的 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水溶液的表面张力。$C_{12}E_5$ 的浓度很小时即可使溶液的表面张力大大降低（见曲线2），当 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的浓度增加至其 cmc 附近时，溶液的表面张力出现了最低值（降得比未加 $C_{12}E_5$ 时的最低值还低），此时$C_{12}E_5$在混合物中所占的摩尔分数约为0.001。由此可见，$C_{12}E_5$ 对于 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液性质影响的强烈程度。此混合溶液的 cmc 也自无 $C_{12}E_5$ 时的 $8\times10^{-3}M$ 降至 $4.5\times10^{-3}M$。随着$C_{12}E_5$浓度的逐渐增加，当 $C_{12}E_5$ 的摩尔分数达 0.02时，cmc 降至为 $1\times10^{-3}M$。在$C_{12}E_5$的浓度超过$2.5\times10^{-5}M$以后，则在图中看不出有转折点。这说明所研究的 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液浓度范围早已超过 cmc（实际上此混合溶液的 cmc 应在 $10^{-5}M$ 以内）。图 5.49 示出聚醚类非离子表面活性剂对十二烷基硫酸钠溶液表面张力的影响[90]。聚醚的分子结构虽然与 $C_{12}E_5$ 不同（其疏水基团是含氧原子的聚氧丙烯链），但看来其与离子表面活性剂作用的方式还是类似的，对表面张力的影响也表现出相同情况；聚醚浓度小时可以得出 γ-lg$C$ 曲线上的转折点，借以确定 cmc；浓度高时则转折点消失。

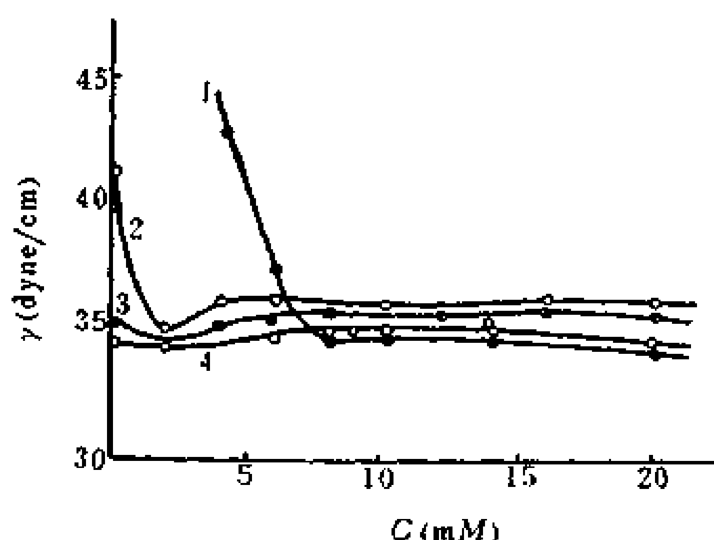


图5.49　聚醚对 C_{12}SNa溶液表面张力的影响（40℃）[90]

聚醚浓度：1. 0；2. 0.1mM；3. 1.0mM；4. 5mM。

图 5.50 及图 5.51 表示在两种非离子表面活性剂（$C_{12}E_5$ 及 $C_{12}E_7$）溶液中加入 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 对溶液表面张力的影响。自图看出，在 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的加入量不大（浓度较稀）时，与上述情形（即非离子表面活性剂加到离子表面活性剂溶液中）相似，

增加了表面活性，使溶液的表面张力降低，同时cmc也变小（参看两图中之曲线2、3）。但溶液的最低表面张力却比未加

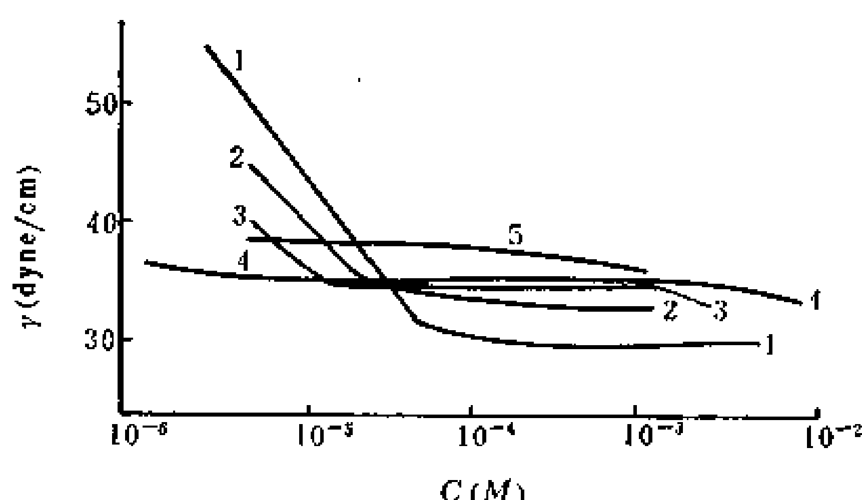


图5.50 $C_{12}E_5$ 水溶液的表面张力(25℃)[93]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 浓度：1. 0；2. $1\times10^{-3}M$；3. $2.5\times10^{-3}M$；
4. $6.3\times10^{-3}M$；5. $2.5\times10^{-2}M$。

$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 时高，这是与 $C_{12}E_5$ 加到 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液中的情况不同的。产生这两种现象的原因，实际上是相同的。在图5.48中，表面张力显示出最低值，然后又随 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 浓度

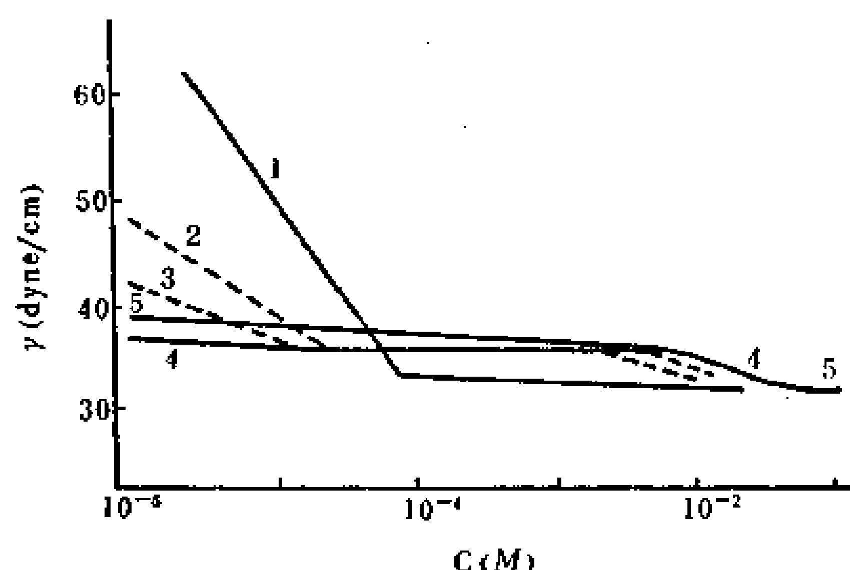


图5.51 $C_{12}E_7$ 水溶液的表面张力(25℃)[94]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 浓度：1. 0；2. $2\times10^{-3}M$；3. $4\times10^{-3}M$；
4. $6.3\times10^{-3}M$；5. $1.5\times10^{-2}M$。

增加而上升。这种情形与离子表面活性剂中有少量“杂质”（例如高碳醇等极性有机物）存在时一样，是由于 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 达到高浓度之后，大量生成胶团，将表面活性较高的 $C_{12}E_5$（或 $C_{12}E_5$ 与 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的复合物）加溶于胶团中，于是溶液中 $C_{12}E_5$ 的活度下降，表面张力上升，直至接近 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液形成胶团以后的表面张力。在图 5.50 中，曲线（4）及（5）是 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的浓度已达到或超过 cmc 时的情况，即相应于图 5.48 中表面张力上升的部分，所以曲线中无转折点出现。

图 5.51 中的曲线（2）和（3）具有一特点，即 γ-lg$C$ 曲线中有两个转折点：第一个转折点（$\sim 10^{-5}M$），在 $C_{12}E_1$ 的浓度较稀时出现，浓度较大时有第二个转折点（$\sim 10^{-3}M$）。这种情况在 $C_{12}E_2$、$C_{12}E_3$、$C_{12}E_4$、$C_{12}E_5$、$C_{12}E_6$ 及 $C_{12}E_8$ 的γ-lg$C$ 曲线中亦存在[34]。可见这是有一定规律性的，但在 $C_{12}H_{25}OH$ 及 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)H$ 的 γ-lg$C$ 曲线中则无第二转折点。对于此种现象，目黑谦次郎等人[34] 结合一种染料与胶团相互作用的光谱研究，认为在第一转折点以前两种表面活性剂在溶液表面吸附，表面张力下降；在此转折点以后，生成混合胶团，直到第二转折点；在第二转折点以后，则认为是混合胶团相与单一非离子表面活性剂的胶团相或是非离子表面活性剂过量的胶团相共存的区域。此种看法实际上等于承认在溶液中有两种胶团同时存在，形成之机理如何，尚有待于更进一步研究。

5.5 正离子表面活性剂与负离子表面活性剂的混合物

长期以来，对于混合表面活性剂的研究，大多数皆局限于同类型（以及同系物）混合物，对表面活性离子电性相反的正、负离子表面活性剂混合物研究得较少。其原因之一可能是受到一种传统观念的束缚，即认为正离子表面活性剂与负离子表面活性剂在水溶液中不能混合，否则将失去表面活性而不能应用。这在日

用化学工业中，特别是在洗涤剂工业中，往往作为一个常见规律。正如肥皂在硬水中与多价金属离子作用生成沉淀而失去良好的洗涤作用一样，正离子表面活性剂与负离子表面活性剂在水溶液中也容易相互作用而析出，从而失去效用。此种传统观念的“禁区”，在适当条件下是否能够被打破？对具体的事物应作具体分析。从研究表面活性剂混合物（或表面活性剂与添加物）的相互作用的规律考虑，某些极性有机物（如高级脂肪醇）加到表面活性剂水溶液中，可以导致表面张力大幅度下降（参看5.2节），表面活性大增，这是由于脂肪醇与表面活性剂能产生较强相互作用之故。可以预测：若在正离子表面活性剂溶液中加入负离子表面活性剂（或相反，在负离子表面活性剂中加入正离子表面活性剂），正、负表面活性离子之间必然发生强烈的电性相互作用，其结果可能与脂肪醇-表面活性剂之间的相互作用相似，甚至更为强烈，使表面活性得到极大的提高。事实正是如此。

表5.5　十二烷基硫酸铵盐的cmc(25°C)

铵　离　子	cmc(mM)
$C_2H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3$	4.2
$C_4H_9\overset{+}{N}(CH_3)_3$	2.38
$C_6H_{13}\overset{+}{N}(CH_3)_3$	1.25
$C_8H_{17}\overset{+}{N}(CH_3)_3$	0.40
$C_{10}H_{21}\overset{+}{N}(CH_3)_3$	0.21
$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	5.0
$C_4H_9\overset{+}{N}H_3$	2.92
$C_6H_{13}\overset{+}{N}H_3$	1.12
$C_8H_{17}\overset{+}{N}H_3$	0.28

1949年，Schwartz和Perry 在他们著名的专著[35]中写道：“负离子表面活性剂和正离子表面活性剂在水溶液中一般不可能同时存在，因为它们形成了长链正、负离子的、大分子量的、不易电离的盐沉淀”。但接着他们又指出，若正、负表面活性离子个头不太大时（实际上他们提出的例子中，分子量相当大，其中之一达590，比 $C_{15}H_{31}SO_4^- \cdot C_{15}H_{31}N^+(CH_3)_3$ 的分子量还大），所形成的盐可以溶于水中，用作表面活性剂。这就提出了应用正、负离子表面活性剂混合物的可能性，虽然在当时未能作充分深入的研究。以后在表面活性剂溶液性质的研究中，发现一些有机基团作为反离子的表面活剂，cmc 较低，表面活性较无机离子为反离子的高。例如，三乙醇胺及对氧氮陆圜的十二烷基硫酸盐，其cmc 分别为 $0.004M(33℃)$ 及 $0.003—0.004M(40℃)$，比十二烷基硫酸钠的 $0.0089M(40℃)$[5] 低得多。也曾发现在十二烷基硫酸季铵盐的同系物系列（或十二烷基硫酸烷基胺盐的同系物系列）中，cmc 随季铵离子或烷基胺离子中的烷基链长的增加而单调地下降。表 5.5 即列出一些 cmc 数据。图 5.52 则示出一些季铵盐的电导率-浓度关系，cmc 可自曲线的转折点求出。

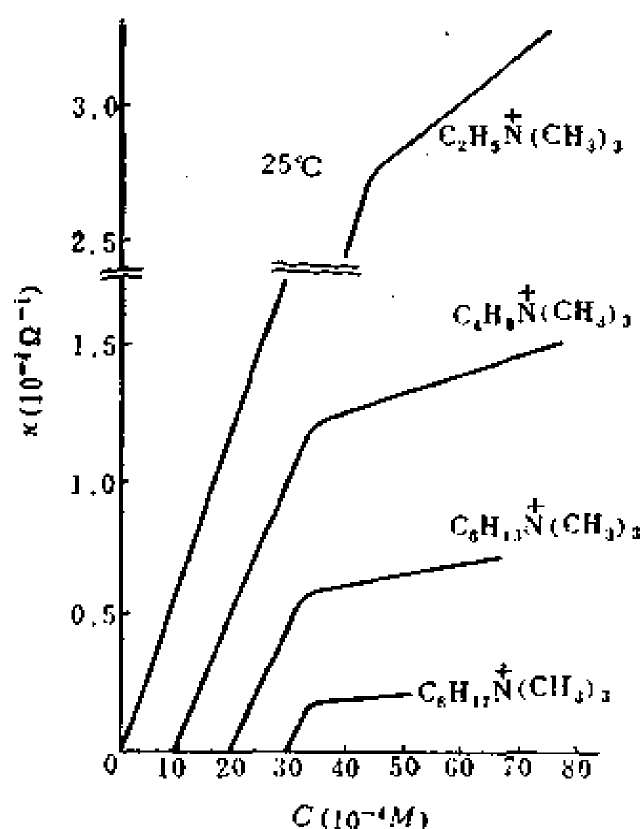


图5.52 烷基硫酸铵溶液的电导率(25℃)[36]（为清楚起见，C_4、C_6、C_8 铵横座标原点右移一格）

由此看来，正离子表面活性剂与负离子表面活性剂混合物不

但有可能在溶液中不发生沉淀而失去效用，在适当条件下反而有可能具有比单一表面活性剂更高的表面活性。

表面活性剂的表面活性，一般可自其cmc数值大小及在≥cmc时所能降低水的表面张力之程度来衡量：cmc越小、水的表面张力降得越低，则表面活性越高。正、负离子表面活性剂混合物正是具有很高的表面活性。

图5.53及图5.54表示出 $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$ (C_8NMe_3Br) 加入了 $C_8H_{17}SO_4Na$ (C_8SNa) 的等摩尔混合溶液以及单独的 $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$ 和 $C_8H_{17}SO_4Na$ 溶液的表面张力及界面张力[37]。自图中可知，C_8NMe_3Br 与 C_8SNa 的等摩尔混合物的表面活性远较单一表面活性剂为高。若以cmc(即 γ-lg$C$ 曲线转折点的浓度) 衡量，1:1混合物的cmc约为 $7.5\times10^{-3}m$，仅为 C_8NMe_3Br 及 C_8SNa 的1/35及1/20，故等摩尔混合物的表面活性约为 C_8NMe_3Br 的35倍，C_8SNa 的20倍。若自降低水的表面张力而论，则1:1溶液的最低表面张力约为23达因/厘米，

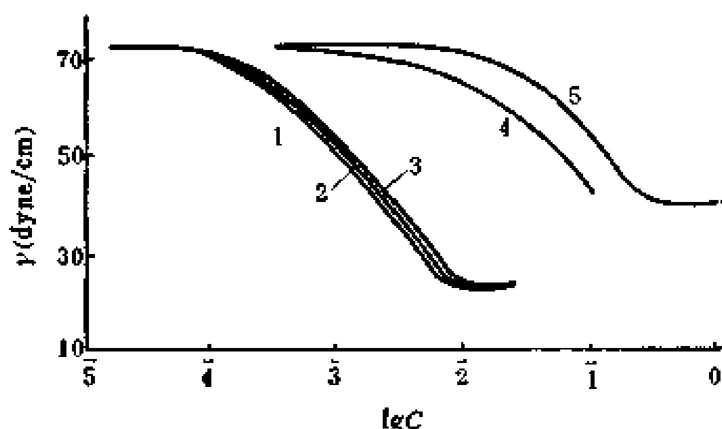


图5.53 混合溶液的表面张力(25℃)[37]
C_8NMe_3Br-C_8SNa(1:1)：1. 无NaBr；2. 加NaBr，$\mu=0.1m$；3. 加NaBr，$\mu=0.2m$；4. C_8SNa(加NaCl，$\mu=0.1m$)；5. C_8NMe_3Br。

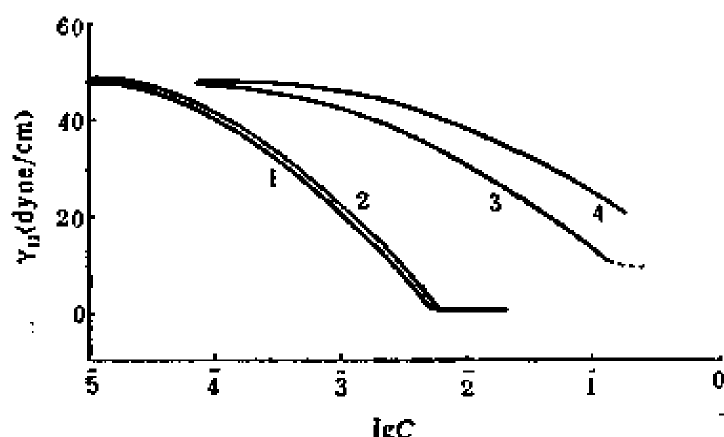


图5.54 混合溶液/庚烷界面张力（25℃）
C_8NMe_3Br-C_8SNa(1:1)：1. 无NaBr；2. 加NaBr，$\mu=0.1m$；3. C_8SNa（加NaBr，$\mu=0.1m$)；4. C_8NMe_3Br(加NaBr，$\mu=0.1m$)。

而 C_8NMe_3Br 及 C_8SNa 则分别约为41及38达因/厘米。由此可见，等摩尔混合物降低表面张力的能力远较单一表面活性剂为大。此种性质在正庚烷/水溶液界面张力的降低上表现更为突出：1:1 混合溶液的界面张力可降低到0.2达因/厘米，而 C_8NMe_3Br 及 C_8SNa 溶液的界面张力则高得多，分别为14及11达因/厘米。在一般单一表面活性剂中从未见有如此低的表面张力及界面张力。

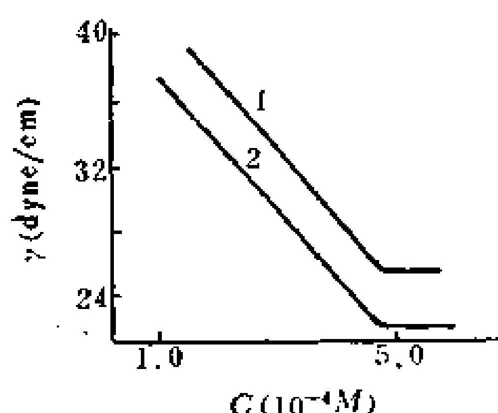


图5.55 正、负离子表面活性剂溶液的表面张力(25℃)[38]

1. $C_8NMe_3^+ \cdot C_{12}S^-$；
2. $C_{12}NMe_3^+ \cdot C_8S^-$ 及 $C_{10}NMe_3^+ \cdot C_{10}S^-$。

图 5.55 示出的 γ-C 关系以及表 5.5 列出的正、负离子表面活性剂混合物的 cmc 及 ≥cmc 时的表面张力数据（表中也列一些单一表面活性剂的数据，以资比较），表明正、负离子表面活性剂混合物具有高表面活性的这种规律，有其普遍性。

表5.6中的非等摩尔比的正、负离子表面活性剂混合物亦显示出高表面活性。这表示在一正离子表面活性剂中，加入少量负离子表面活性剂，即可显著提高其表面活性；反之亦然。此种正、负离子表面活性剂在表面活性上的相互促进作用，在图 5.56 中得到更清楚的说明，只要在正（或负）离子表面活性剂中，加入很少量的负（或

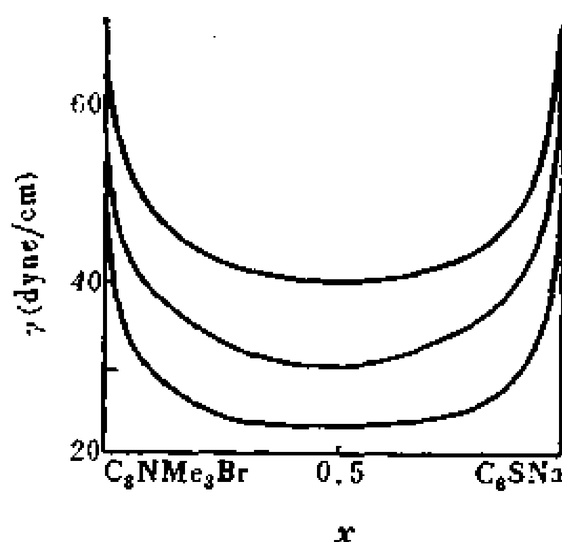


图5.56 C_8NMe_3Br-C_8SNa 混合溶液的表面张力与组成的关系(25℃)

表5.6　一些表面活性剂的 cmc 及 γ(≥cmc) 值 (25°C)[39]

表　面　活　性　剂	cmc[1] (m)	γ_{cmc} (达因/厘米)
1:1　混合物		
C_8NMe_3Br-$C_{10}SNa$	—	23
C_8NMe_3Br-$C_{12}SNa$	4×10^{-4}	26
$C_{10}NMe_3Br$-$C_{10}SNa$	4.5×10^{-4}	23
$C_{12}NMe_3Br$-C_8SNa	4×10^{-4}	23
$C_{12}NMe_3Br$-$C_{12}SNa$	4×10^{-5}	24
$C_{16}NMe_3Br$-C_8SNa　(+NaBr 0.1m)	3×10^{-5}	26
C_8NMe_3Br-$C_7F_{15}COONa$	7×10^{-4}	15[3]
$C_{12}NMe_2Br$-$C_7F_{15}COONa$	—	18[3]
$C_{16}NMe_3Br$-$C_7F_{15}COONa$	—	24[3]
"FC-3"-C_8SNa	1.4×10^{-4}	16[3]
10:1　C_8NMe_3Br-C_8SNa	3.3×10^{-2}	23
1:10　C_8NMe_3Br-C_8SNa	2.5×10^{-2}	23
1:50　C_8NMe_3Br-C_8SNa	5.0×10^{-2}	25
C_8NMe_3Br	2.6×10^{-1}	41
C_8SNa	1.4×10^{-1}	39
$C_{10}SNa$	3.1×10^{-2}	38
$C_{12}NMe_3Br$	1.6×10^{-2}	40
$C_{12}SNa$	8.0×10^{-3}	38
$C_{16}NMe_3Br$	9.0×10^{-4}	37
$C_7F_{15}COONa$	3.2×10^{-2}	25
"FC-3"[2]	1.4×10^{-3}	16

（1） 1:1 混合物的 cmc 按单一表面活性剂浓度计算，非等摩尔比混合物的 cmc 则按总浓度计算；

（2） "FC-3"为一氟表面活性剂：



$$C_3F_7O\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}FCF_2O\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}FCONH(CH_2)_3N^+(C_2H_5)_2\ CH_3I^-;$$

（3）有关氟表面活性剂体系的数据是在 30℃时 测量的。

正）离子表面活性剂，即可使溶液的表面张力大为下降，在等摩尔混合比例时表面张力达最低值[37]。此种情况不但存在于浓度比较大时（≥cmc，图中最下面的曲线；$C_{总}=2\times10^{-2}m$），而且在浓度较小时（<cmc，图中上面的两条曲线；$C_{总}$分别为5×10^{-3}及$1\times10^{-2}m$）也存在。

由此可见，正、负离子表面活性剂之间强烈的相互作用，使混合表面活性剂的表面活性大大增加。这不但表现在原已具有相当大的表面活性的表面活性剂(如十二碳以上的表面活性剂)上，对于表面活性不大，不易形成胶团的“边缘”表面活性剂（如C_8NMe_3Br及C_8SNa等）以及其它特殊表面活性剂(如表5.6中列出的氟表面活性剂)，亦有此特性。

与图5.55相似，图5.57示出几种正、负离子表面活性剂(非正、负离子表面活性剂的混合物，而是正与负表面活性离子结合的有机盐，如$C_8\overset{+}{N}Me_3\cdot C_8S^-$，而不是1:1 $C_8NMe_3Br-C_8SNa$；但二者水溶液的性质完全相同)水溶液的表面张力。图5.58示出一些正、负离子表面活性剂水溶液的电导率。两图中的表面活性剂，其通式为：$C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$以及$C_nH_{2n+1}SO_4^-$。其憎水基碳原子数皆不大(数字符号，例如8/6，8表示正离子的碳原子数，6表示负离子的碳原子数；其它以此类

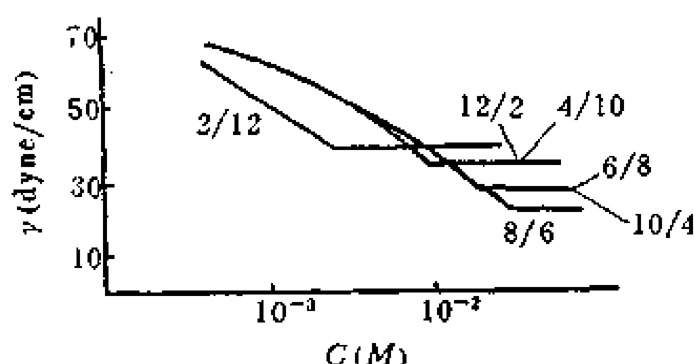


图5.57 一些正、负离子表面活性剂水溶液的表面张力[40]

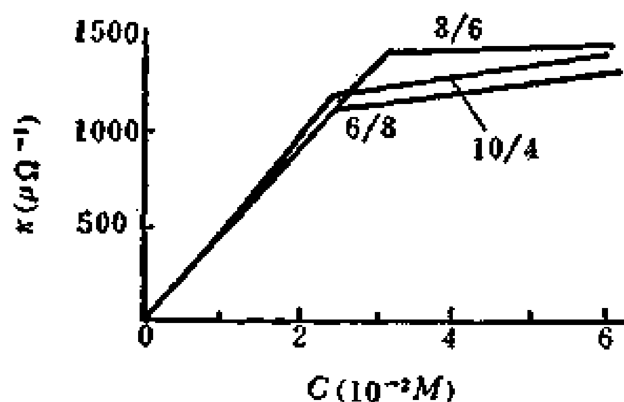


图5.58 一些正、负离子表面活性剂溶液的电导率[40]

推)，如碳原子数为2、4、6的“表面活性剂”，在单独溶液中表面活性很低，不能形成胶团，但与反电性的表面活性离子结合成正、负离子表面活性剂后，表面活性大为升高，而且在较低浓度时即形成胶团（如二图中曲线转折点所示）。以6/6型的正、负离子表面活性剂$C_6H_{13}N^+(CH_3)_3 \cdot C_6H_{13}SO_4^-$为例，它具有相当好的表面活性，也能形成胶团（cmc＝1.1 ×$10^{-1}M$，比$C_8H_{17}SO_4Na$的cmc还低）。图5.59表示$C_6H_{13}N^+(CH_3)_3 \cdot C_6H_{13}SO_4^-$水溶液的电导率（$\kappa$）随浓度（$C$）的变化，从两直线部分的交叉点即可定出cmc。

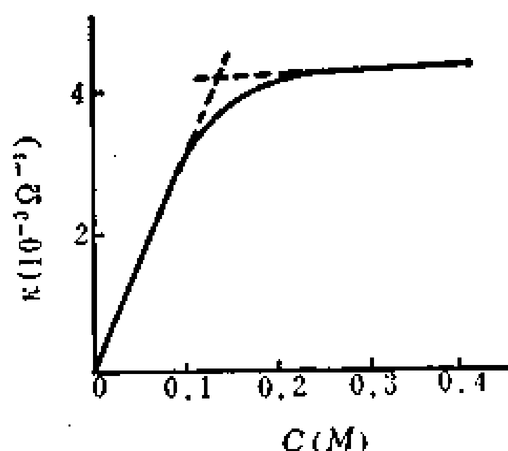


图5.59 $C_6NMe_3^+ \cdot C_6S^-$水溶液的电导率(25℃)[56]

正、负离子表面活性剂混合物或正、负离子表面活性剂的突出的高表面活性，必然会反映在溶液的其它性质上。与其高表面活性相应，此种混合表面活性剂有良好的润湿性能。图5.60表示几种溶液在石蜡表面上的润湿情况。单一表面活性剂溶液与正、负离子表面活性剂混合溶液有显著区别：在同一浓度（$1\times10^{-2}m$）时，后者在石蜡上面的润湿角为16°（近于铺展），而前者的润湿角约为100°（接近于纯水在石蜡上的润湿角）。由图中还可看出，在一种离子表面活性剂中只要加入少量电荷相反的另一种离子表面活性剂，即可大大

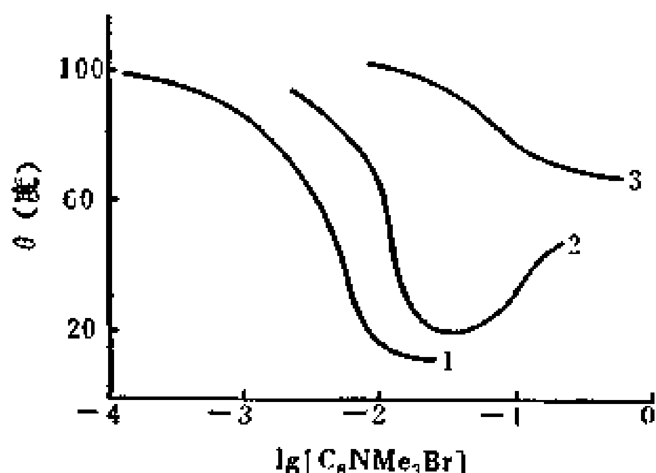


图5.60 表面活性剂溶液在石蜡上的润湿角θ(25℃)[57]
C_8NMeBr_3-C_8SNa混合体系：
1 1:1；2 1:10；3 0:1.

提高润湿能力。对于其它比例（如1:50）的混合溶液，也有类似情况。

正、负离子表面活性剂混合物的高表面活性必然导致表面及胶体化学性质的某些突出表现。图 5.61 对等摩尔混合溶液及单一表面活性剂溶液的气泡寿命（单泡法测定液面下形成气泡后维持不破的时间）与浓度的关系作了比较。由图可以看出，1:1 混合物溶液的气泡寿命，比单一表面活性剂大得多，特别是接近 cmc 时更为明显。一液滴在“油”-水界面上的情况也是如此。表 5.7 列出溶液浓度为 0.0075m（1:1 混合表面活性剂的 cmc）时各溶液的气泡及液滴寿命的数据清楚地说明：在此浓度时，等摩尔混合物溶液的气泡及正庚烷液滴的寿命分别为单一表面活性剂溶液的 1400 倍及 70 倍。

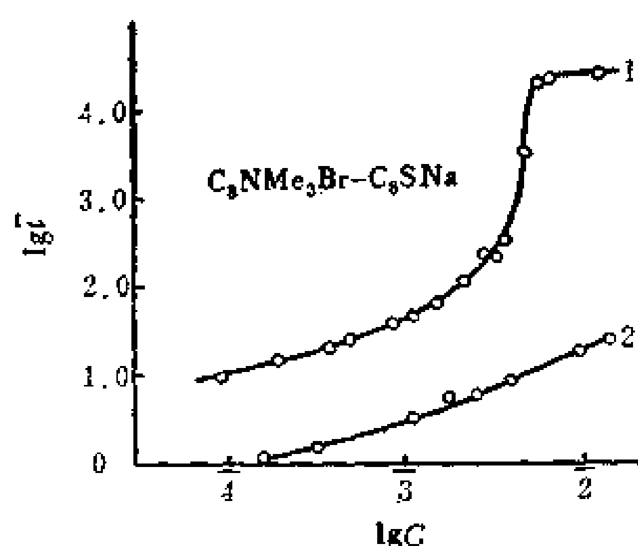


图5.61 气泡寿命(25℃)[37]

1. $C_8NMe_3Br-C_8SNa(1:1)$; 2. C_8SNa。

表5.7 气泡在溶液表面及正庚烷液滴在溶液-正庚烷界面上的寿命(25°C)[37]

溶　　液	C_8NMe_3Br	C_8SNa	1:1 混合溶液
气泡寿命（秒）	18	19	26,100*
液滴寿命（秒）	12	11	771

* 此为气泡因空气透过液膜而消失的时间，在此浓度气泡不破裂。

自此结果可初步估计，1:1 混合物溶液的表面膜及界面膜的

强度相当大。因为一般认为液滴、气泡寿命决定于液膜“排液”速度与膜强度：“排液”慢、膜强度大，则寿命长。而“排液”速度与体相粘度及表（界）面粘度有关，两种粘度大，则“排液”慢。上述各溶液的体相粘度基本与水相同。实验中发现，1:1 混合溶液浓度较大时（接近 cmc），若对表面及界面稍加扰动，气泡及液滴在表面及界面上不易移动（而单一表面活性剂，则易于移动），这就定性地表明表面及界面粘度较大，亦即膜强度较大。同时，此点亦可自1:1 $C_{18}H_{37}NMe_3Br$-$C_{18}H_{37}SO_4Na$ 混合物在水面上铺展的单分子膜的高强度得到间接说明——此等摩尔混合膜在膜压（表面压）高达 60 达因/厘米时才破坏，而典型的硬脂酸不溶膜则在膜压为 30—40 达因/厘米时即破裂；单独的 $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Br$ 或 $C_{18}H_{37}SO_4Na$ 则不能在水面上形成稳定的不溶膜。总之，正、负离子表面活性剂之间的强烈相互作用导致高膜强度，从而显示出在溶液表面及界面上的高气泡寿命和高液滴寿命。高膜强度应与表（界）面吸附有密切关系。

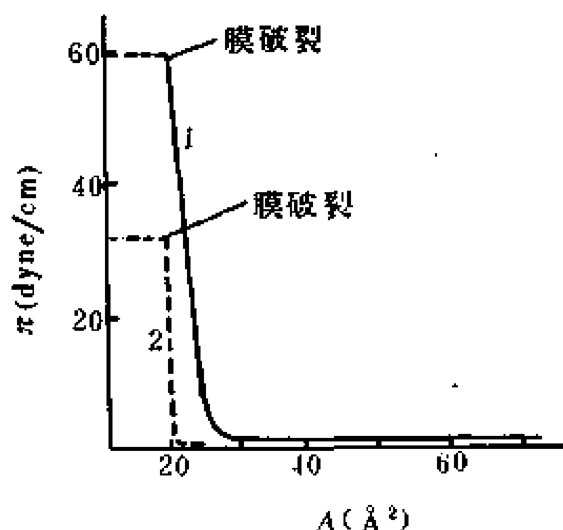


图5.62 不溶膜的π-A关系[37]
1. $C_{18}NMe_3Br$-$C_{18}SNa$(1:1)；
2. 硬脂酸。

应用 Gibbs 吸附定理（参看 3.2 节），根据表（界）面张力与浓度的关系，可计算出表面活性离子的表（界）面吸附（Γ）。对于 1:1 $R^+Br^-\cdot R^-Na^+$ 混合物（R^+及R^- 分别代表正、负表面活性离子）溶液，若按对一般离子表面活性剂溶液的处理方法，假设 $\Gamma_{Na^+}=\Gamma_{R^-}$ 及 $\Gamma_{R^+}=\Gamma_{Br^-}$，则得出相应的 Gibbs 公式：

$$-d\gamma/2RT=\Gamma_{R^+}d\ln a_{R^+Br^-}+\Gamma_{R^-}d\ln a_{R^-Na^+} \quad (5.36)$$

其中 a 为活度。因溶液很稀，且为等摩尔混合溶液，故得

$$-d\gamma/2RT=(\Gamma_{R^+}+\Gamma_{R^-})d\ln m_{R^+(或R^-)}=\Gamma_{总}\,d\ln m_{R^+(或R^-)} \tag{5.37}$$

另外，若加入过量 NaBr 并维持离子强度恒定，则得

$$-d\gamma/RT=(\Gamma_{R^+}+\Gamma_{R^-})d\ln m_{R^+(或R^-)}=\Gamma_{总}d\ln m_{R^+(或R^-)} \tag{5.38}$$

自图 5.53 及图 5.54 看出，NaBr 之加入对 1:1 混合溶液的 γ-lg$m$ 关系并无显著影响。即使加入 NaBr 使离子强度达 0.2 m 时，溶液表面张力亦仅比未加盐时稍高，cmc 则无明显变化。这与一般单一的离子表面活性剂迥然不同。对于单一表面活性剂，加盐后溶液表面张力显著下降，cmc 变小。若按式（5.36）计算未加盐时的 1:1 混合溶液吸附量，其结果与加盐时按式（5.38）计算出者相差一倍。自图中的 γ-lg$m$ 曲线看来极不合理。由此推断：在 1:1 混合溶液的表（界）面上，正、负表面活性离子电性自行中和，扩散双电层不复存在（图 5.52、5.58、及 5.59进一步说明此点）。于是，电解质的加入无显著影响，对于加盐与未加盐的 1:1 混合表面活性剂溶液，表（界）面吸附的计算皆应按式（5.36）1RT 形式的 Gibbs 公式进行。

表5.8　1:1 混合溶液的 $C_8NMe_3^+$ 与 C_8S^- 的总吸附量和 $C_8NMe_3^+$ 的吸附量[37]

当量浓度（μ=0.1m）	表面吸附（mol/cm²）		界面吸附（mol/cm²）	
	$\Gamma(C_8NMe_3^+)$	$\Gamma_{总}$	$\Gamma(C_8NMe_3^+)$	$\Gamma_{总}$
1.00×10^{-3}	2.4×10^{-10}	4.9×10^{-10}	2.1×10^{-10}	4.1×10^{-10}
2.00×10^{-3}	2.5×10^{-10}	5.2×10^{-10}	2.4×10^{-10}	4.7×10^{-10}
4.00×10^{-3}	2.6×10^{-10}	5.4×10^{-10}	2.5×10^{-10}	5.0×10^{-10}
6.00×10^{-3}	2.8×10^{-10}	5.6×10^{-10}	—	—

表 5.8 列出用 Gibbs 公式计算出的某些浓度时的正、负表面活性离子的总吸附量和正表面活性离子的表（界）面吸附量（后者自恒定负离子表面活性剂浓度的正、负离子表面活性剂混

合溶液的表面张力-正离子表面活性剂浓度对数曲线求出）。自表中列出的数据可以看出，不论在表面上或界面上，各浓度时皆有 $\Gamma_{C_8NMe_3^+} \approx \frac{1}{2}\Gamma_{总}$ 的关系。因此可以得出如下结论：在等摩尔混合溶液的表面及界面吸附层中，C_8NMe_3Br 和 C_8S^- 的比例近于1:1。对于其它比例的混合溶液，表（界）面吸附层中正、负表面活性离子的比例并不与溶液内部浓度的比例相应，而在大多数情形中仍与 1:1 混合溶液相同，即吸附层中的比例接近 1:1[37]。这说明正、负表面活性离子的强烈相互作用对表（界）面吸附的影响。

自图 5.53 可以求出最大表面吸附量Γ_∞，最小平均"分子"面积 A_0 则可从关系式$A_0 = 1/\Gamma_\infty N_0$（$N_0$为 Avogadro 常数）求得。由此得到加盐与未加盐时的 A_0 分别为 29 Å² 及 27 Å²。如果考虑到两种表面活性离子皆有较大的极性头（$-NMe_3^+$ 及 $-SO_4^-$），则可推测表面活性离子在吸附层中的排列已达到颇为紧密的程度，比一般单一表面活性剂的最小平均"分子"面积小得多(一般皆在 40 Å² 以上，甚至高达 60 Å² 以上[41])。这种表面活性离子的紧密排列，实际上就是前面所讨论的等摩尔混合物溶液具有高膜强度和很低的表面及界面张力的原因——由于表面层碳氢链的紧密定向排列，将强极性的、表面能较高的水表面，改变成为非极性的、低表面能的表面。因而在很大程度上改变了表面性质，使其接近于碳氢化合物的表面。等摩尔混合溶液的最低表面张力（23达因/厘米）与正辛烷的表面张力（22达因/厘米）相近，溶液与正庚烷的界面张力很低的现象，均说明了这一点。

以上叙述的事实充分说明了正、负离子表面活性剂在混合溶液中存在着强烈的相互作用。此种作用的本质主要是电性相反的表面活性离子间的静电作用及其憎（疏）水性碳氢链间的相互作用("疏水作用")。这就是说，正、负表面活性离子间的作用，与单一表面活性离子相比，除了碳氢链的相互作用外，不但没有相同

电荷间的斥力，反而增加了正、负电荷间的引力，这就大大促进了两种离子间的缔合。于是，在溶液中胶团更易形成，在表面或界面上更易吸附，因而产生高表面活性以及其它一系列表面及胶体化学特性。

应该注意，并不是所有类型的正、负离子表面活性剂（即指$C_nN^+Me_3Br^-$–$C_mS^-Na^+$ 或 $C_nN^+Me_3\cdot C_mS^-$）都具有上述突出的表面活性，只有当碳氢链中的碳原子数比较多，而且$n\approx m$时，表面活性才有突出表现。图 5.63 示出一系列的十二烷基三甲基铵/烷基硫酸盐溶液的表面张力。当烷基硫酸负离子的烷基碳原子数为12时，表面活性最高，cmc 值最低。碳原子数在6以上皆有较高的表面活性，在6以下则表面活性有较大的下降，逐渐过渡到碳原子数为1（$n_A=CH_3SO_4^-$）的普通的单一正离子表面活性剂的情况。

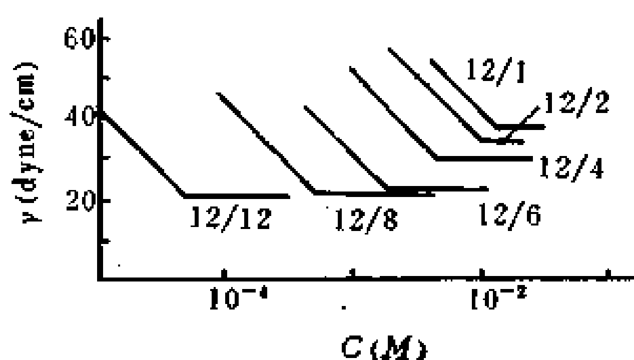


图5.63 $C_{12}NMe_3^+/n_A$ 的 γ–C 关系[40]
（n_A 为 C_mS^-，数字表示碳原子数）

对于总碳原子数相同，而正离子和负离子的碳原子数不同的正、负离子表面活性剂，其表面活性随碳原子数比例的变化，在图5.57 中已经表明。以 cmc 值为比较的标准，不对称（即n_K与n_A不等）的化合物表面活性较高（cmc 较小），而对称的（$n_K\approx n_A$）较低（cmc 较大）。图 5.64 也清楚地表明了这一点；图中，以n_K/n_A比值作横座标，$n_K+n_A=14$；$C_\gamma=40$ 为 $\gamma=40$ 达因/厘米时的溶液浓度。但若以溶液表面张力所能达到的最低值为标准，则对称的化合物表面活性较高。图 5.57 的 γ–$\lg C$ 曲线表明，8/6型正、负表面活性剂溶液的最低表面张力，要比 12/2 型的低得多。这种情况就像直链的及有分支的表面活性剂一样，虽然有相同的碳原子数，有分支的表面活性剂的cmc 值较大，较不易形成胶

团，但却能将水的表面张力降得较低。

此外，对于1:1正、负离子表面活性剂混合物，当碳氢链的长度不同时，往往发现在表面吸附层中，正、负表面活性离子的比例不是1:1，而是碳氢链较长的份量较大。这就是说，吸附层不是电中性的，有扩散双电层存在。从吸附量计算结果(图5.65)和无机盐对cmc及表面活性(以达到一定表面张力所需溶液的浓度来表示)的影响(表5.9)可以看出这种情况。自图5.65可知，对于碳原子数皆

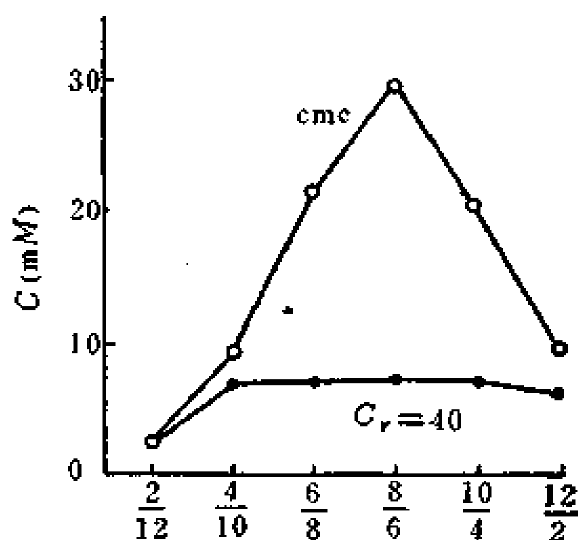


图5.64 $n_K+n_A=14$的正、负离子表面活性剂的cmc及$C_\gamma=40$[40]

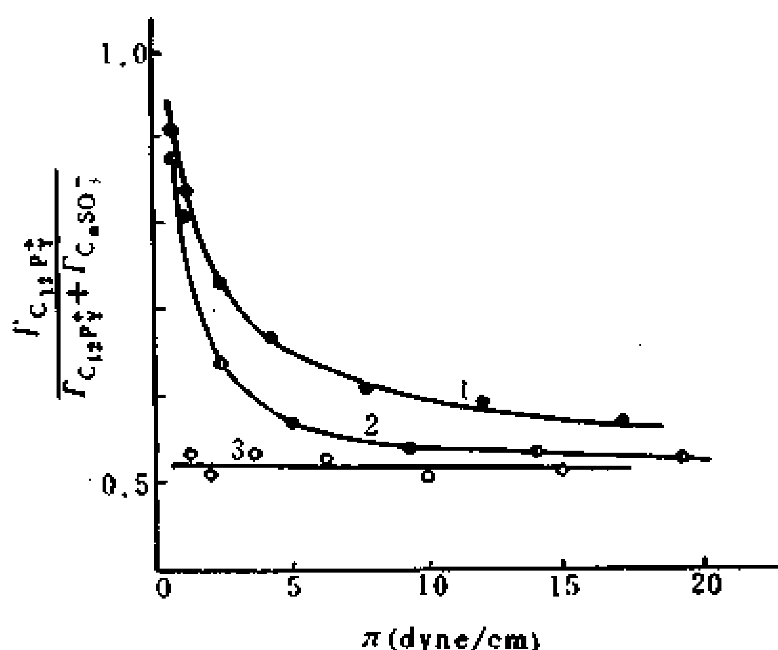


图5.65 $C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Cl$-$C_nH_{2n+1}SO_3Na$($C_{12}PyCl$-C_nSO_3Na)体系的吸附与表面压关系

1. $C_{12}PyCl$-C_8SO_3Na；2. $C_{12}PyCl$-$C_{10}SO_3Na$；
3. $C_{12}PyCl$-$C_{12}SO_3Na$（皆为1:1混合物）。

为 12 的体系，$\Gamma_{C_{12}Py^+}/\Gamma_{总}$（$\Gamma_{总}$ 即 $\Gamma_{C_{12}Py^+}+\Gamma_{C_nSO_3^-}$）比值接近 0.5，表面压（$\pi$）大或小时（即不同溶液浓度时）皆如此[42]。

对于 $C_{12}PyCl-C_8SO_3Na$ 体系，则在 π 大时比值已离开0.5较多，在 π 小时则偏离很多，甚至接近于 1；这就表示表面吸附层中，大量的是 12 碳的 $C_{12}Py^+$，8 碳的 $C_8SO_3^-$ 所占比例较小。$C_{12}PyCl-C_{10}SO_3Na$ 体系的情形则在上二体系之间。表 5.9 列出一些正、负离子表面活性剂（烷基硫酸季铵盐）加盐时与未加盐时的 cmc 比值及表面张力为 40 达因/厘米时的浓度比值。当正、负离子的碳原子数相近时，两种比值皆近于1，表示无机盐（NaCl）对 cmc 及表面张力无显著影响，这只能解释为胶团周围及表面吸附层不存在扩散双电层，胶团及表面层皆近于电中性。当正、负离子的碳原子数相差较大时，则两种比值皆离开 1 甚多，表示胶团及表面层不是电中性，有扩散双电层存在，无机盐就有显著的影响。当季铵正离子换为 Na^+，成为负离子表面活性剂十二烷基硫酸钠时，则 NaCl 的影响最为显著。这些事实说明，当正、负离子表面活性剂的一种有机离子碳原子数很少时，其性质已接近无机离子，于是典型的正、负离子表面活性剂的特性消失，而与一般离子表面活性剂无大差异。

表5.9　NaCl对正、负离子表面活性剂的cmc及 $C_\gamma=40$ 之影响[42]

表面活性剂	cmc（无 NaCl）/ cmc（加 NaCl）	$C_\gamma=40$（无NaCl）/ $C_\gamma=40$（加NaCl）
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	5.6	10.8
2/12	2.7	5.7
4/10	1.2	1.8
6/8	1.0	1.05
8/6	1.0	0.9

从胶团形成自由能的变化，可以进一步了解正、负离子表面活性剂的溶液性质。图 5.66 示出几类表面活性剂的 cmc 与

碳原子数的关系。对于正、负离子表面活性剂（图中所示者为 $C_nN^+Me_3\cdot C_mS^-$ 类，$n=n_K$，$m=n_A$），碳原子数是两种表面活性离子的碳原子数的平均值。从图中的 cmc-n 关系看来，对称的正、负离子表面活性剂（即 $n_A=n_K$）与非离子表面活性剂相似，cmc-n 直线相近，斜率亦相同。不对称的、但碳原子数较大者，亦有相同情形；其中一种表面活性离子的碳原子数小于 6 者（在此，另一种表面活性离子的碳原子数为12），则 cmc-n 直线与上不同，其斜率与烷基硫酸钠（C_mSNa）者相近。由此可见：对称的及不对称、但碳原子数大的正、负离子表面活性剂的性质可能与非离子表面活性剂相似；而不对称且其中一种表面活性离子的碳原子数较小的正、负离子表面活性剂的性质，则可能与一般单一离子表面活性剂相似。

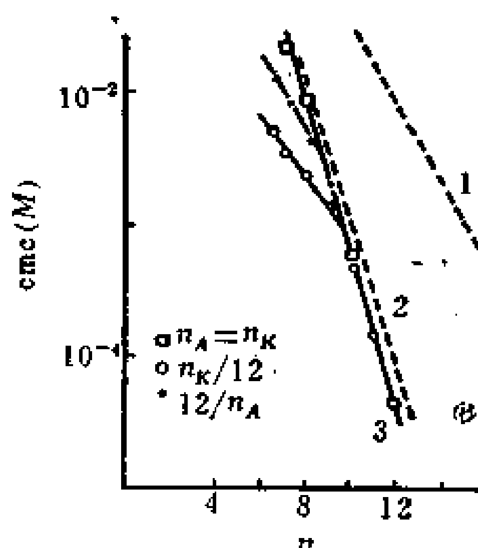


图5.66 cmc与碳原子数（n）的关系
1. C_mSNa；2. $C_nO(C_2H_4O)_6H$；3. $C_nNMe_3^+\cdot$ C_mS^-；[图中 n 为 $(n_A+n_K)/2$]。

对于离子表面活性剂，胶团形成之（标准）自由能（参看节 4.2）为

$$\Delta G^0=(2-z/j)RT\ln \text{cmc} \qquad (5.39)$$

式中，j 为每个胶团的长链离子的数目，即胶团的聚集数；z 为胶团的电荷，即有效的离解的反离子数，故（$1-z/j$）即反离子结合度 K_0（参看节 4.2）。对于二相邻同系物，其 ΔG^0 之差即代表碳氢链中增加一 CH_2 基团引起的胶团形成自由能之变化，即

$$\lambda=\Delta G^{0\prime}-\Delta G^{0\prime\prime}=(2-z/j)RT\ln(\text{cmc}'/\text{cmc}'') \qquad (5.40)$$

（在此式中，假设胶团的电离度 z/j 在同系物中不变）。对于 C_nSO_4Na，自实验已知 $\text{cmc}'/\text{cmc}''=2$，若 K_0（即 $1-z/j$）$=0.67$，则可算得 $\lambda=685$ 卡/摩尔（25℃）。再考虑对于非离子表面

活性剂 $C_nO(C_2H_4O)_6H$，应采用下式求 λ：

$$\lambda = RT\ln(\mathrm{cmc}'/\mathrm{cmc}'') \qquad (5.41)$$

对 $C_nO(C_2H_4)_6H$ 同系物，自实验结果（见 4.5 节，表 4.3）得出 $\mathrm{cmc}'/\mathrm{cmc}''=3.16$，自此求出 $\lambda=681$卡/摩尔，与 RSO_4Na的结果相同。对于另一类非离子表面活性剂 $C_nOCH(CHOH)_5$[19]，$\mathrm{cmc}'/\mathrm{cmc}''=3.387$，$\lambda=722$。对于正、负离子表面活性剂，根据图 5.66 的 cmc-n 关系，得$\mathrm{cmc}'/\mathrm{cmc}''=1.82$。若假设 $z/j=0$（即胶团电性中和，不电离），则

$$\lambda = 2RT\ln(\mathrm{cmc}'/\mathrm{cmc}'')=702$$

此数值与上述非离子的 λ 值（即 CH_2 基的胶团形成自由能）比较接近。因此，假设正、负表面活性离子胶团不离解是合理的，与前述表面吸附计算的结果也相符。另外，自图 5.58 及图 5.59 表示的电导率-浓度变化关系，可看出在转折点以后，电导率基本上不再变化，也说明了正、负表面活性离子以 1:1 的比例形成电中性的胶团，在 cmc 以后就不再对电导有所贡献。

自以上关于正离子表面活性剂与负离子表面活性剂的混合溶液特性的叙述，我们对过去长期流行的传统观念——正、负离子表面活性剂不能在一起混合使用，有了比较全面的认识：正、负离子表面活性剂在适当条件下可以避免沉淀、防止失去表面活性；不但如此，实际上正是由于正、负表面活性离子之间固有的强烈相互作用，在它们的混合溶液中，胶团更容易形成，同时更易于在溶液表面上发生吸附。因而，正、负离子表面活性剂混合物具有突出的表面活性以及其它表面及胶体化学特性。因此，在负（或正）离子表面活性剂中加入少量的正（或负）离子表面活性剂，即可获得良好的表面活性，以应用之解决有关的具体问题。

总之，应该对混合表面活性剂溶液，特别是正、负离子表面活性剂的混合溶液的物理化学，进行更深入的研究。这是具有实际意义和理论意义的。

5.6 水溶性高分子化合物

在实际应用中，表面活性剂往往和一些水溶性高分子一起复配使用。例如，照相乳剂中一个主要成分是明胶(一种蛋白质)，而表面活性剂在其中也是不可缺少的助剂；在洗涤剂配方中，常加入一些羧甲基纤维素，作为洗涤过程中的污垢悬浮、分散剂；在乳状液中往往同时使用高分子物质（如明胶、阿拉伯胶等天然高分子及其它合成高分子）和表面活性剂一起作为乳化剂。在许多应用高分子物作为增稠剂的场合(如在油田化学中，高分子物常用作“活性水”驱油的粘度调节剂)，也存在着高分子化合物与表面活性剂的相互作用；在生物、生理过程中更是有很多、但是至今尚未清楚了解的生物高分子（特别是各种蛋白质，多醣等）与表面活性物质的相互作用问题。总之，对水溶性高分子化合物与表面活性剂之间相互作用的研究具有重要的理论意义与实际意义。但现时对于此种作用本质的认识还很不够，尚有待于掌握更多的实验材料，进行更深入的研究。

水溶性高分子物与表面活性剂之间的作用一般可以分为三种[13]，即电性相互作用、疏水作用及色散力相互作用。在水溶液中，水与水分子和水与碳氢链之间的色散力相互作用大小差别不大，在相同的数量级内；而由于水这种溶剂具有特殊的液体结构而引起的碳氢链之间的疏水作用则较强。因此，对于一般非电解质的中性水溶性高分子，与表面活性剂的相互作用主要是碳氢链间的疏水结合。几乎所有研究工作皆表明，高分子物的疏水性越强，则越容易与表面活性剂相互作用而成“复合物”，此即疏水作用为水溶性高分子与表面活性剂的主要相互作用的一个明证。

通过加入水溶性高分子物对表面活性剂溶液性质的影响之研究，可以逐步了解二者之间相互作用的本质。因此，一般适于研究表面活性剂溶液性质的方法，也常用于研究高分子物与表面活性剂之间的相互作用，例如，溶液表面张力，粘度，电导等性质

的测定，对染料等的加溶作用的研究以及光谱研究等。

在表面活性剂中加入聚乙二醇（PEG）或聚氧乙烯(PEO)对溶液性质的影响，已有不少研究。溶液表面性质上发生的变化，其特点是表面活性剂溶液γ-lg$C$曲线上出现两个转折点（图5.67[44]）。图5.67示出分子量为5400的PEO（0.025%）对十二烷基硫酸钠（$C_{12}SNa$）溶液表面张力的影响。第一个转折点的溶液浓度低于纯表面活性剂的cmc，但表面张力高于纯表面活性剂cmc时的最低表面张力。图5.68示出聚乙二醇在不同浓度时对$C_{12}SNa$溶液表面张力的影响。

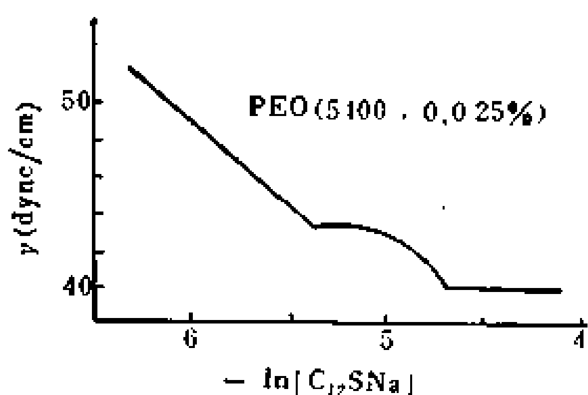


图5.67　聚氧乙烯对$C_{12}SNa$溶液表面张力的影响[44]

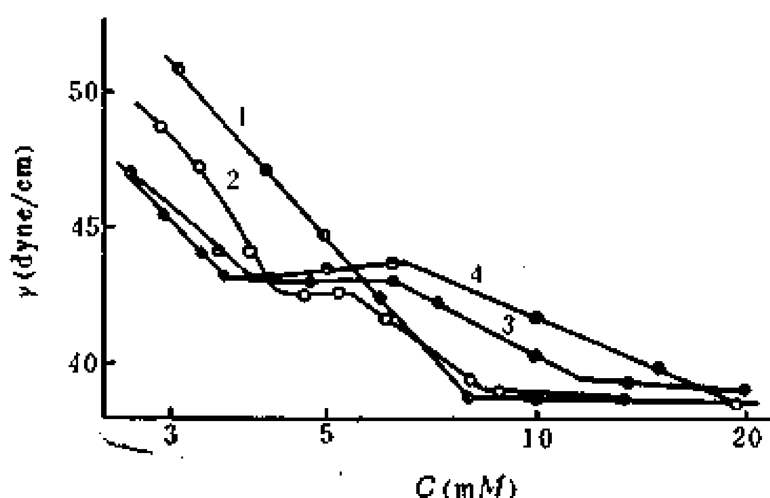


图5.68　PEG对$C_{12}SNa$溶液表面张力的影响(25℃)[45]
PEG浓度（M）：1. 0；2. 1×10^{-3}；3. 1×10^{-2}；4. 2.5×10^{-2}；（PEG分子量：12000；浓度以单体计）。

图5.69则示出高分子物分子量的影响。当分子量较小时，第一转折点的表面活性剂浓度较大，而在此浓度时的表面张力则

较低，接近纯表面活性剂的cmc时的表面张力。

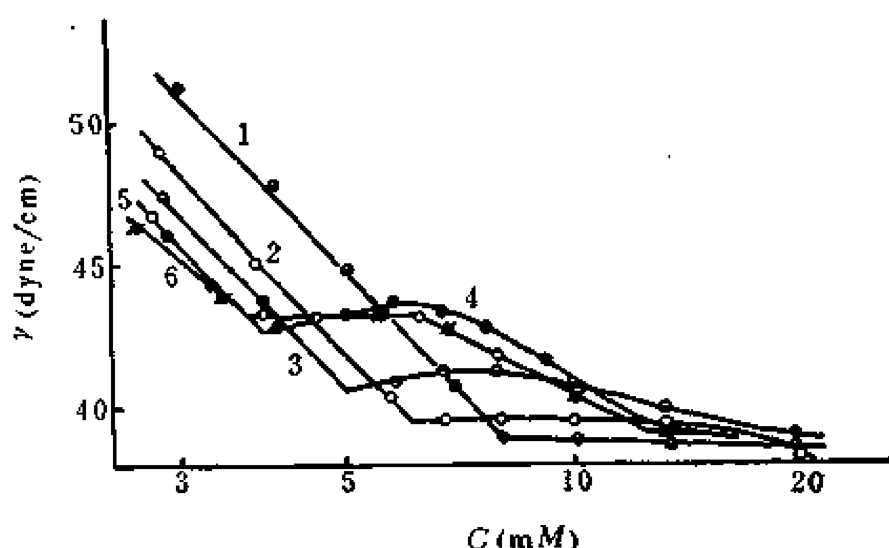


图5.69 PEG分子量对$C_{12}SNa$溶液表面张力的影响(25℃)[45]
1. 无PEG; 2. PEG600; 3. PEG1550; 4. PEG4000; 5. PEG12000; 6. PEG20000; (数字为分子量; PEG浓度$=1\times10^{-2}M$)。

这种在表面张力曲线中出现两个转折点的现象，普遍存在于表面活性剂与水溶性高分子物的混合溶液中。图5.70和图5.71，以及图5.72，表明聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以及聚醋酸乙烯(PVAc)对十二烷基硫酸钠溶液表面张力的影响。各图中的γ-lg C曲线皆显示出两个转折点，而且在溶液中有无机盐存在时（在所示浓度范围内）也是如此。对于非极性基（碳氢链部分）比例较大的高分子物，在水溶液中表

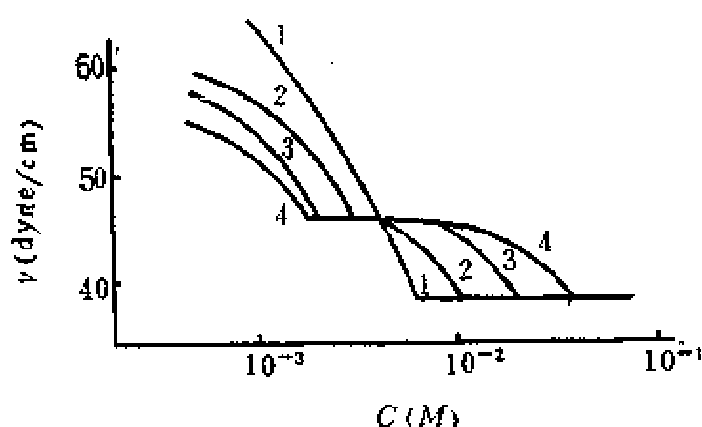


图5.70 PVP-$C_{12}SNa$溶液的表面张力(25℃)[46]
PVP(分子量40000)浓度(克/升):
1—0; 2—1; 3—3; 4—10。

面活性较高（即降低水的表面张力的能力较强），则当其分子量较大或浓度较大时，与表面活性剂的混合溶液的表面张力曲线不易显示出两个转折点，甚至有时没有清楚的转折点。图5.73即示出聚丙二醇-十二烷基苯磺酸钠（C_{12}PhSNa）混合溶液的表面张力变化情况。[49]

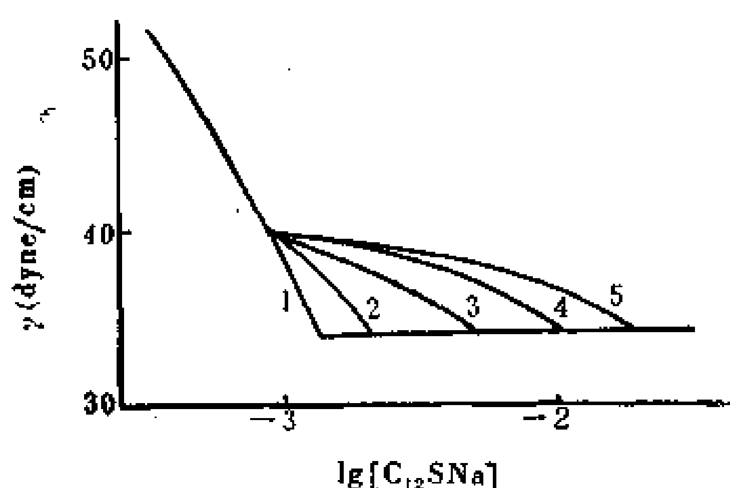


图5.71 PVP对C_{12}SNa溶液表面张力的影响（30℃）[47]
0.1*M*NaCl；PVP浓度(wt%)：
1. 0；2. 0.01；3. 0.05；4. 0.1；5. 0.2.

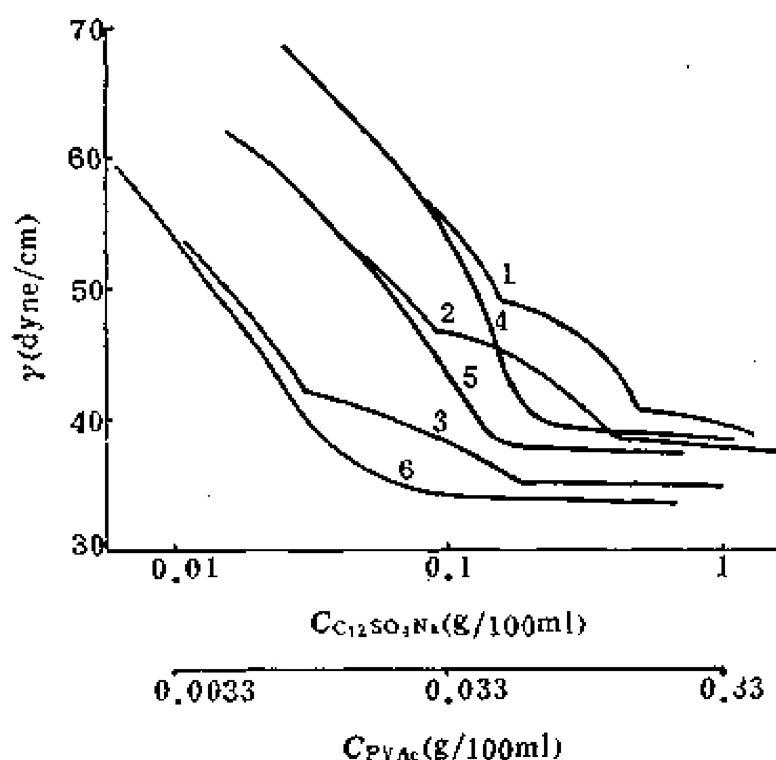


图5.72 PVAc-C_{12}SNa溶液的表面张力[48]
1，4—水溶液；2，5—0.01*N*NaCl；3，6—0.1*N*NaCl.

可以认为，这种在表面张力曲线中存在两个转折点的现象，是

高分子物与表面活性剂在水溶液中通过彼此碳氢链之间的疏水相互作用而结合的结果。此种结合常被称为形成“复合物”，或是大分子“吸附”了表面活性剂分子。在第一转折点时，大分子开始明显地“吸附”表面活性剂，溶液中表面活性剂的活度与无高分子物存在时相比显著降低；于是溶液表面吸附随浓度增加而增加的量不多，故表面张力下降率变小。至吸附达到饱和时，未被吸附的表面活性剂（“单体”，未缔合者）浓度亦达到胶团形成所需浓度，此后即不断形成胶团，溶液表面张力不再发生明显变化。

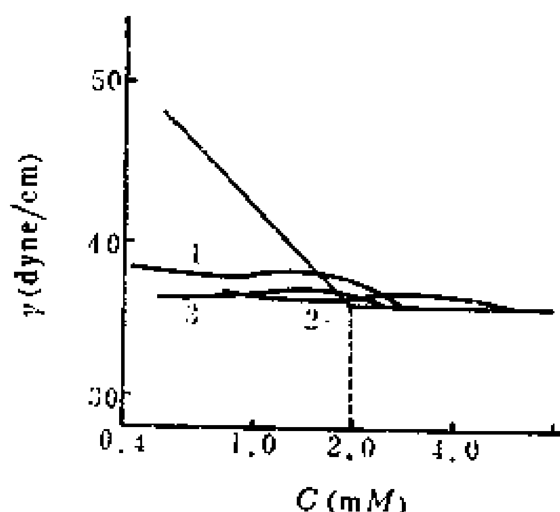


图5.73　PPG对$C_{12}PhSNa$溶液表面张力的影响[49]
1. PPG(1025)，0.1%及1%；2. PPG(2000)，0.1%；3. PPG(4000)，0.01%及0.1%。

通过对高分子物与表面活性剂混合溶液的渗析实验，可以测定出高分子物对表面活性剂的“吸附”量。图5.74示出聚乙烯吡咯烷酮（PVP）对几种烷基硫酸钠（RSO_4Na）在水溶液中的吸附量与表面活性剂浓度的关系。吸附曲线的起点浓度与表面张力-浓度对数曲线的第一转折点相应（图5.75），可见上述关于两个转折点的情况分析是合理的。

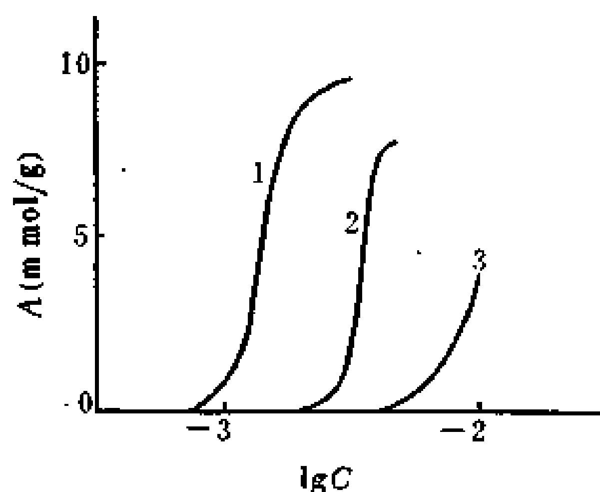


图5.74　RSO_4Na在PVP上的吸附量（30℃）[47]
1. $C_{12}SNa$；2. $C_{11}SNa$；3. $C_{10}SNa$。

自图5.68、图5.70及图5.71中表面活性剂的cmc及第二转折点的浓度（T_2），可作出（T_2－cmc）对高分子浓度（C）的图

(图 5.76)。此种关系基本上是一直线。(T_2－cmc) 实际上可以看作是由于被高分子"吸附"而引起的表面活性剂浓度变化。自图5.76可以看出，此浓度变化随高分子的浓度增加而增加，基本上成直线关系。因此可以推测，高分子"吸附"表面活性剂后所形成的"复合物"有一定的组成，即高分子与表面活性剂的比例有恒定的值。

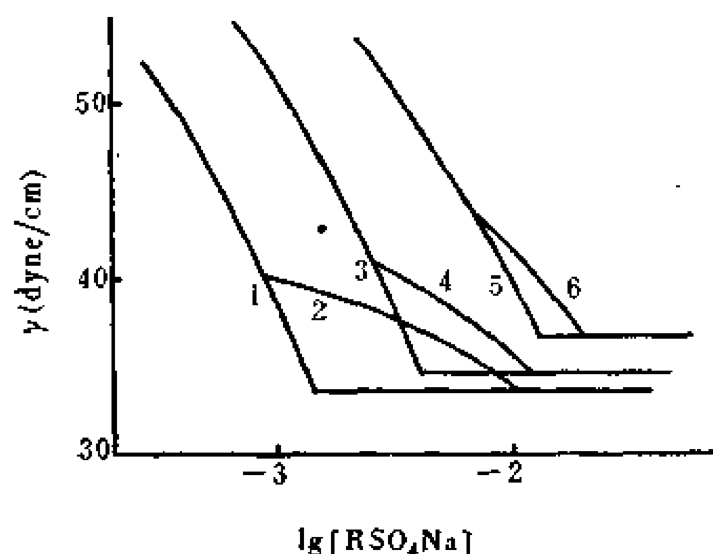


图5.75 PVP-RSO_4Na 溶液的表面张力[47]
1. $C_{12}SNa$; 2. $C_{12}SNa$+PVP; 3. $C_{11}SNa$; 4. $C_{11}SNa$+PVP; 5. $C_{10}SNa$; 6. $C_{10}SNa$+PVP; [NaCl]=0.1*M*.

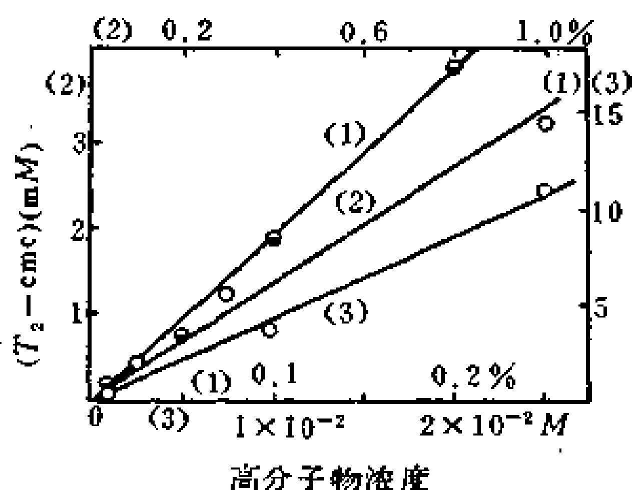


图5.76 (T_2－cmc)与高分子物浓度之关系
1. PVP-$C_{12}SNa$, 0.1*M* NaCl; 2. PVP-$C_{12}SNa$; 3. PEG-$C_{12}SNa$.

高分子物与表面活性剂的混合溶液，在加溶作用性质上也有特殊表现。苏丹红染料在十二烷基硫酸钠水溶液中的加溶，由于水溶性高分子物的存在而增大。加溶作用开始变得显著时的表面

活性剂浓度，与表面张力-浓度对数曲线上的第一转折点相应(图5.77及图5.78)。十二烷基硫酸钠溶液在有聚乙烯吡咯烷酮存在时，对染料OT橙的加溶作用比无高分子时大得多[46]，加溶作用显著时的浓度也大致与γ-lg$C$曲线的第一转折点相应（见图5.79及图5.70)。PVP-C_{12}SNa混合溶液对二甲基偶氮苯(DMAB)的加溶作用

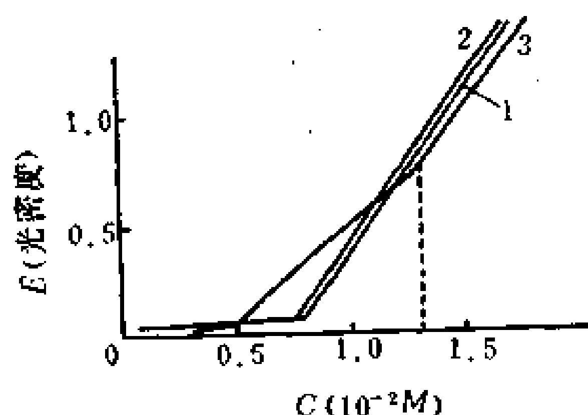


图5.77 苏丹红G在C_{12}SNa溶液中之加溶(25℃)[45]
高分子浓度(*M*)：1. 0；2. PEG600，1×10^{-2}；3. PPG620，1×10^{-2}。

的起始浓度亦与对OT橙的加溶相近[50]（即使二例中所用PVP的分子量不同；见图5.80)。图5.80亦示出聚丙二醇的影响。可以看出，虽然聚丙二醇（PPG）的分子量较小，但对十二烷基硫酸钠水溶液加溶染料的影响却不小；在相同浓度时，C_{12}SNa加溶染料的起始浓度比PVP存在时低。这可能是由于PPG长链中有二非极性的CH_3基，与表面活性剂分子中碳氢链之间的疏水结合更强之故。

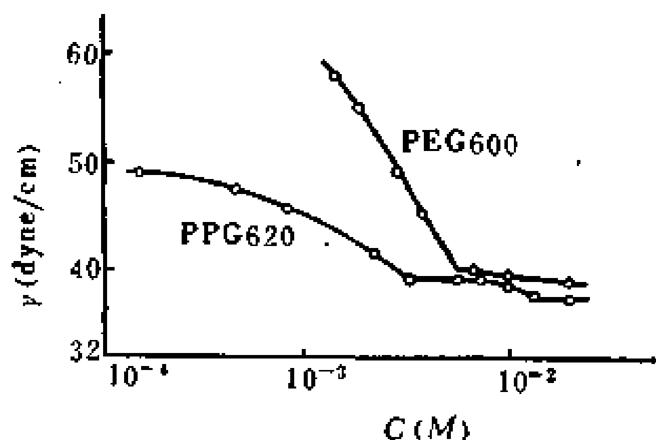


图5.78 PEG与PPG对C_{12}SNa溶液表面张力之影响(25℃)[45]
(聚合物浓度：$1\times10^{-2}M$)

在粘度这一溶液内部性质上，高分子与表面活性剂的混合溶液亦显示出二者之间的相互作用。图5.81给出烷基硫酸钠(RSO_4Na)同系物与PVP的混合溶液的增比粘度与溶液浓度的关系。RSO_4Na的碳氢链越长，则与高分子物的相互作用越强，粘度增加也越多。η_{sp}-C (RSO_4Na浓度) 曲线有一转折点，表示高分子物与表面活性剂有显著相互作用的浓度，与γ-lg$C$曲线中的第一转折点相应。若在混合溶液中加入无机盐以后，则混合溶液的粘度不随表面活性剂浓度变大而增加，反而有所下降。这就反映出高分子物与表面活性剂所形成的复合物具有聚合电解质的性质。此种性质是容易理解的，因为高分子与表面活性剂之结合主要是表面活性离子与中性高分子的结合；形成的复合物就有一定量的电荷，表面活性剂的反离子则存在于溶液中，此即聚合电解质的分子图象。

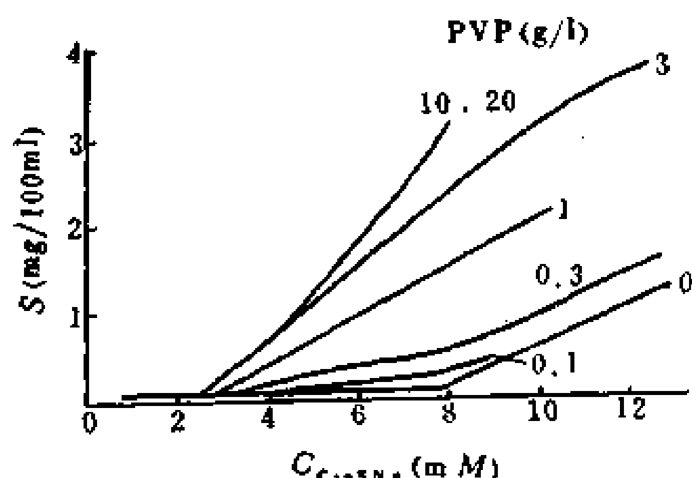


图5.79　PVP对$C_{12}SNa$溶液加溶OT橙染料的影响(25℃)[46]

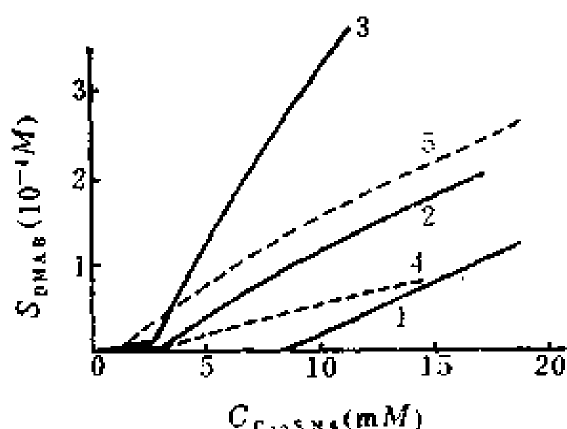


图5.80　PVP及PPG对$C_{12}SNa$加溶DMAB的影响[50]
1. 纯$C_{12}SNa$；2. 加0.1% PVP；3. 加0.3%PVP；4. 加0.1%PPG；5. 加0.5% PPG.

在高分子物与表面活性剂的相互作用中，除碳氢链间的疏水结合作用外，有些体系尚须考虑电性相互作用。在研究聚乙二醇(PEG)与表面活性剂之间的相互作用时发现，正离子表面活性

剂与负离子表面活性剂有所不同。如前所述，PEG的存在使$C_{12}SNa$溶液的$\gamma-\lg C$曲线出现两个转折点，但$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$（$C_{12}NCl$）溶液在有PEG12000存在时，则$\gamma-\lg C$曲线无二转折点。一般地说，只有当表面活性剂的碳氢链长增加时，在$\gamma-\lg C$曲线上才有两个转折点出现（见图5.83）。$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$（$C_{16}NCl$）与PEG混合溶液的电导测量表明，在温度较低时（25℃）电导率-浓度曲线上有两个折点，位置与$\gamma-\lg C$曲线的两个转折点相应（见图5.84，并参看图5.83）。但温度升高之后（60℃），则仅有一个折点，表示高分子物与表面活性剂间无明显作用，未生成复合物。

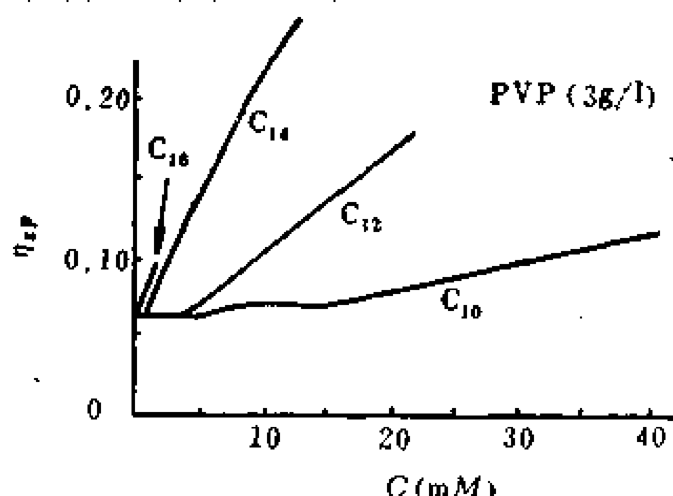


图5.81 高分子物存在时RSO_4Na溶液的粘度（25℃）[46]

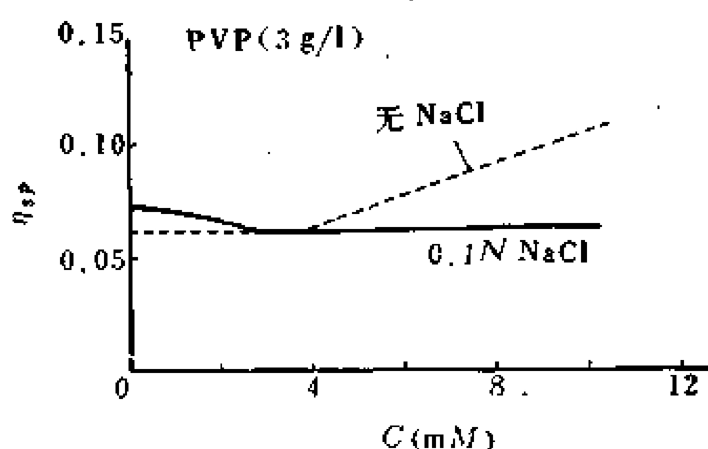


图5.82 NaCl对PVP-$C_{12}SNa$混合溶液粘度的影响（25℃）[46]

产生这种现象的原因，可以归之于聚乙二醇分子中的“醚键”氧原子（$-\ddot{\underset{..}{O}}-$）有未成键的独对电子，在水溶液中有与$H^+$离子结合的趋势。于是，聚氧乙烯链稍带正电性，易于与表面活性负离子结合，而不易与表面活性正离子结合。

电性相互作用在聚合电解质与离子表面活性剂的混合溶液中表现得更为突出。图5.85即示出此种相互作用。正电性的季铵

基取代的纤维醚（JR.，分子量约500,000）水溶液的表面张力很高(参看图右上角)，表面活性甚差。但其若与 $C_{12}SNa$ 混合，即使浓度很小（如 0.001%），亦可以使表面张力自无 JR. 时的 70 达因/厘米左右降至46达因/厘米左右。由此可见高分子物与表面活性剂的正、负电性之强烈作用（正离子表面活性剂或甜菜碱类两性表面活性剂则与JR.无明显作用）。

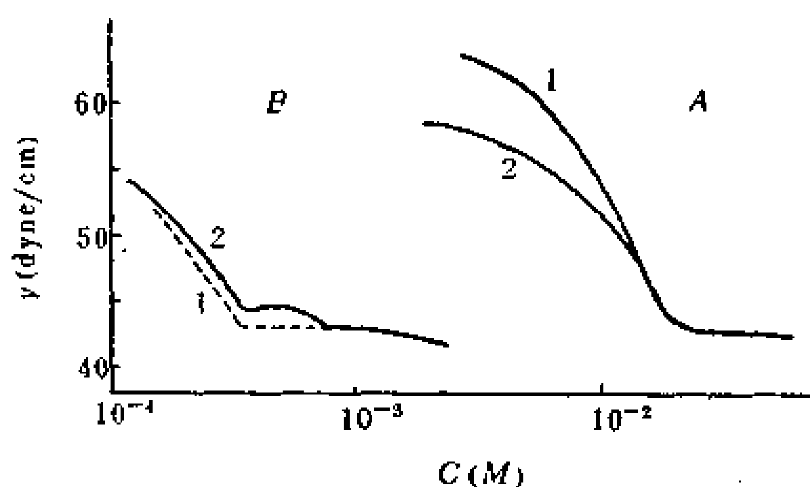


图5.83 PEG 对正离子表面活性剂溶液表面张力之影响(25℃)
A.$C_{12}NCl$： 1. 无 PEG；2. 加 PEG，$1\times10^{-2}M$。
B.$C_{18}NCl$： 1. 无 PEG；2. 加 PEG，$1\times10^{-2}M$。

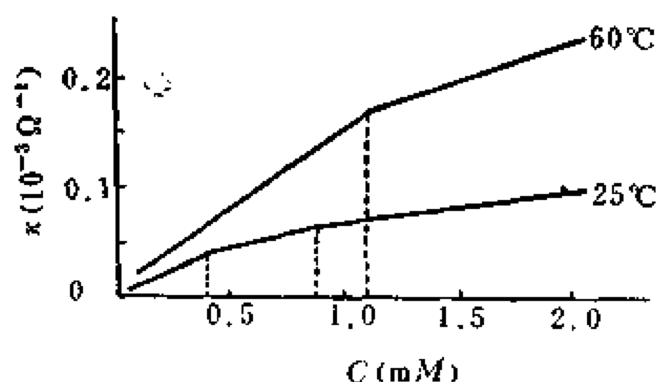


图5.84 PEG对$C_{18}NCl$ 溶液电导率的影响
(PEG 12000 浓度为 $1\times10^{-2}M$)

综合过去有关中性水溶性高分子物与表面活性剂相互作用的实验结果，大致可以得到下述一些规律，对于负离子表面活性剂，高分子物与之作用强烈程度的次序一般为：PVA<PEG<MC（即甲基纤维素）<PVAc<PPG～PVP。高分子物与正离子表面活性剂作用较弱，也研究得较少，以 $RNH_2 \cdot HCl$ 为例，其作用次序为 PEO<PVP<PEG<PVA<MC<PVAc～PPG。从上述次序不难看出，有两个主要因素影响相互作用大小：高分子疏水性越强则作用越大；高分子与表面活性剂的电性差异越大则作用越强。对于非离子表面活性剂，一般相互作用亦较弱；表面活性剂的碳氢链越长则与高分子的相互作用越强。

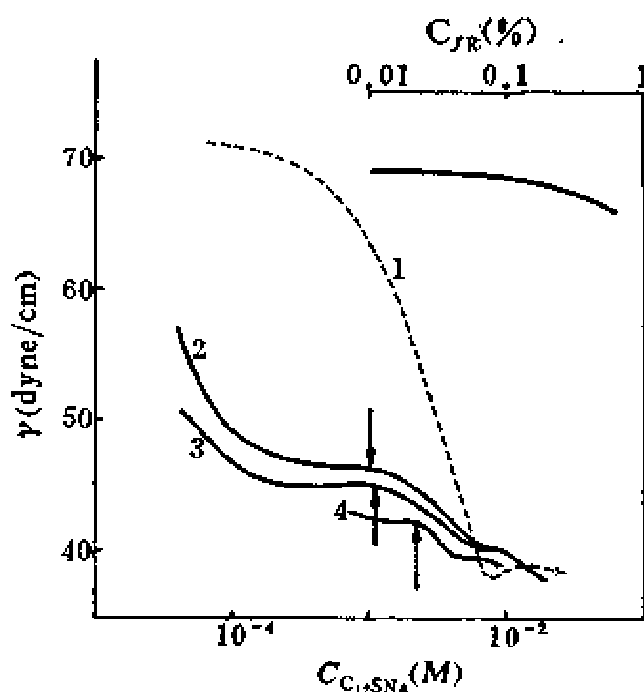


图5.85　JR. 对 $C_{12}SNa$ 溶液表面张力的影响[51]

JR. 的浓度：1. 0；2. 0.001%；3. 0.01%；4. 0.1%；(↓或↑表示沉淀或相分离)。

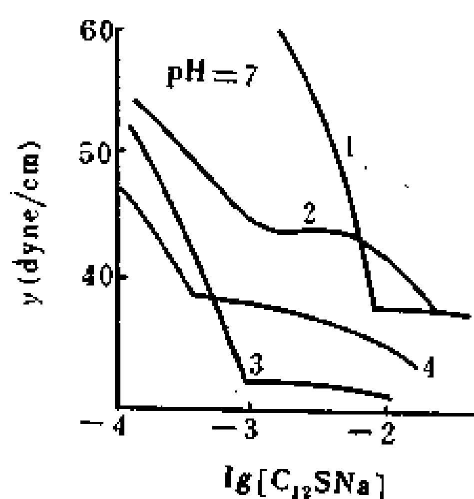


图5.86　明胶(G)对 $C_{12}SNa$ 溶液表面张力的影响(pH＝7)[52]

表面活性剂与典型的天然高分子物——明胶的相互作用是过去常见的一个研究课题。此问题主要与实际应用中的一个重要体系——照相乳剂有密切关系。在照相乳剂中，明胶是一主要成分，其它普通的、经常使用的表面活性剂为十二烷基硫酸钠、琥珀酸二（2-乙基己

基）酯磺酸钠（A-OT）及辛基苯酚聚氧乙烯醚（TX-100）。图5.86及图5.87表明，明胶对表面活性剂 $C_{12}H_{25}SO_4Na(C_{12}SNa)$ 及 $C_8H_{17}OCOCH_2CH(SO_3Na)COOC_8H_{17}$(A-OT) 溶液表面张力皆有显著影响。图5.86中的各溶液分别为：1. $C_{12}SNa$；2. $C_{12}SNa+0.5\%G$；3. $C_{12}SNa+0.2M\,NaCl$；4. $C_{12}SNa+0.2M\,NaCl+0.5\%G$。混合溶液曲线的形式与前述其它高分子物-表面活性剂溶液的曲线相似。与明胶相比，高分子物PEO6000的影响很小，在 γ-lg$C$ 曲线上显示不出来（见图5.87：1. A-OT及A-OT+1%PEO6000；2. A-OT+1%G；3. TX-100及TX-100+1%G）。对于非离子表面活性剂TX-100，明胶的存在对溶液表面张力无影响。

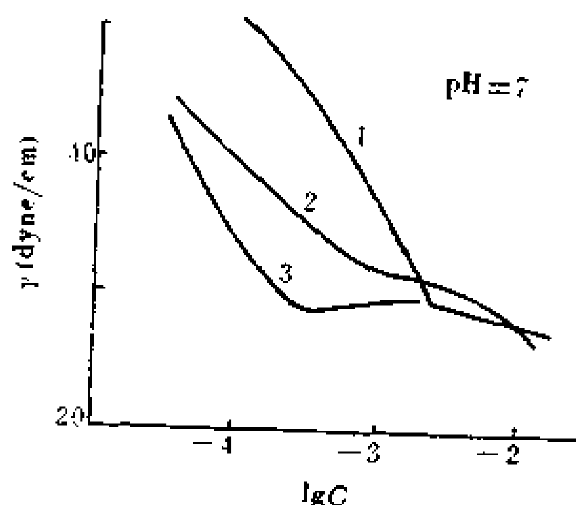


图5.87　明胶及PEO对A-OT和TX-100溶液表面张力的影响(pH=7)[53]

在明胶与A-OT的混合溶液中加入无机盐NaCl后，表面活性增加，整个 γ-lg$C$ 曲线向浓度小的方向推移（无明胶的A-OT之cmc也变小）；有趣的是当NaCl浓度增加到一定值(0.2M)后，加与不加明胶的A-OT溶液皆有相同的表面张力。这表明明胶在此不起作用

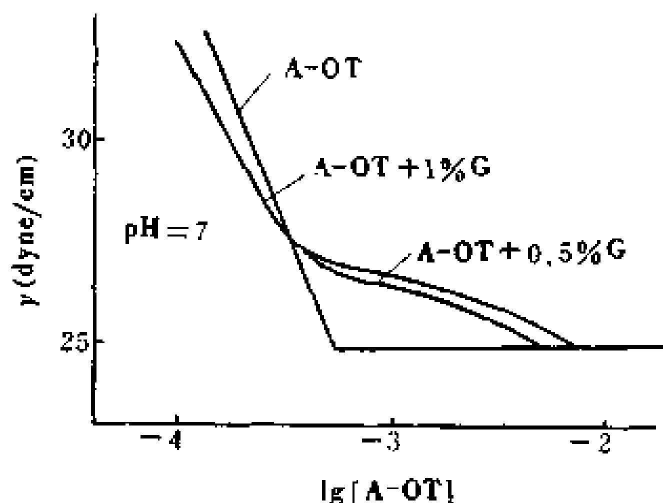


图5.88　在0.06M NaCl溶液中，明胶对A-OT溶液表面张力的影响[53]

（参看图5.87、5.88及5.89）。这种现象被解释为[53]，A-OT的cmc由于加入NaCl而降低，于是水溶液中未缔合的表面活性离子浓度也自然降低；随NaCl浓度继续增加，cmc不断降低，自由表面活性离子减少，以致于到一定程度以后不足以与明胶大分子形成复合物，故在表面张力曲线上反映不出大分子与表面活性剂的作用。

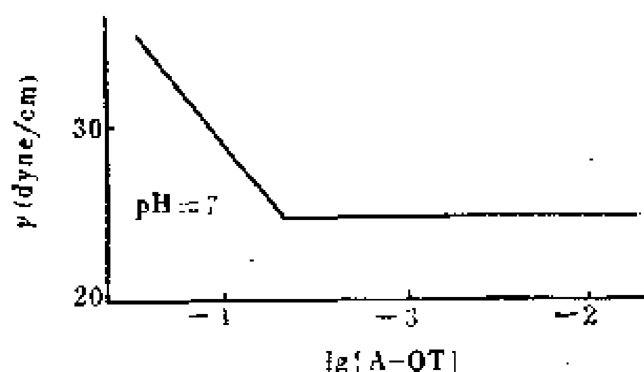


图5.89　0.2*M* NaCl时明胶对A-OT溶液表面张力的影响[53]（加0.5%，1%明胶与不加者皆有相同的γ-lgC曲线）

与明胶相似的另一种天然高分子物——蛋白朊，与表面活性剂亦有明显的作用。图5.90及5.91表明蛋白朊（0.1%）对十二烷基硫酸钠($C_{12}SNa$)水溶液表面张力及粘度的影响。表面张力曲线中亦存在与上述高分子-表面活性剂混合溶液相似的两个转折点，表示蛋白朊与$C_{12}SNa$在混合溶液中相互作用而生成复合物。溶液粘度在一定浓度（与表面张力曲线的第一转折点相应）后有较大值，也表示有复合物生成。

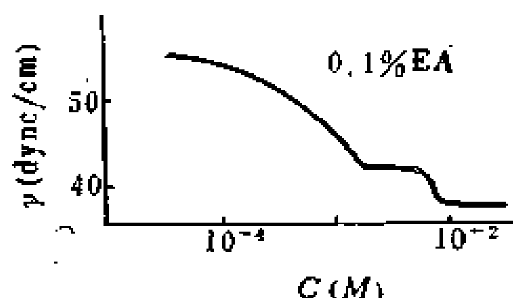


图5.90　蛋白朊(EA)对$C_{12}SNa$溶液表面张力的影响(25℃)[54]

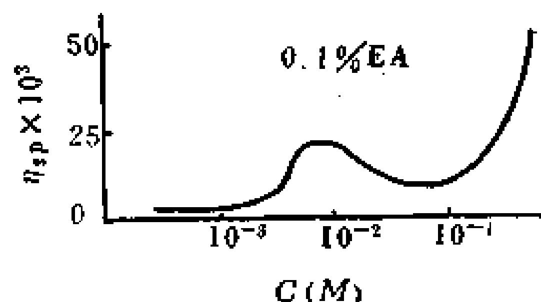


图5.91　蛋白朊(EA)对$C_{12}SNa$溶液粘度的影响(25℃)[54]

5.7 氟表面活性剂

氟表面活性剂是一种以氟原子取代碳氢链上氢原子而形成碳氟链的特殊表面活性剂。由于碳氟链的疏水性极强，故氟表面活性剂具有很高的表面活性（参看 4.5 节）。很多氟表面活性剂可以把水的表面张力降至15达因/厘米，甚至更低，这是一般碳氢表面活性剂所不能达到的。图 5.92 示出早期关于氟表面活性剂水溶液的表面张力的工作[55]，由图可看出一些全氟低碳酸的表面活性。在碳原子数低至四时（丁酸）就显示出表面活性剂的特征——形成胶团；这在一般脂肪酸中是没有的；而且表面张力也降得很低。

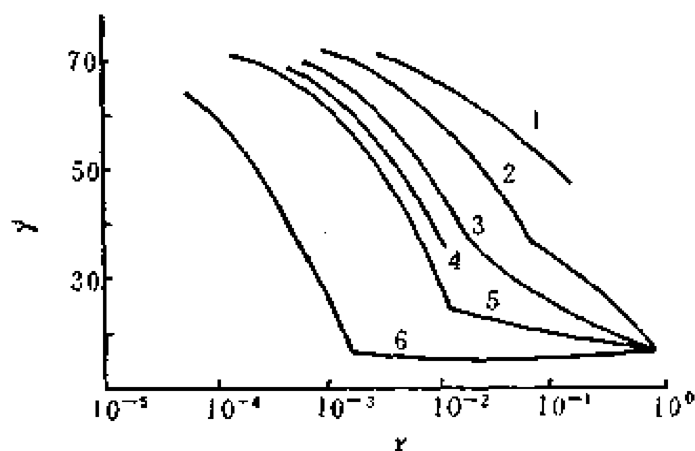


图5.92 氟表面活性剂溶液的表面张力(25℃)[15]
1. 全氟琥珀酸；2. 全氟醋酸；3. 全氟丙酸；
4. 全氟己二酸；5. 全氟丁酸；6. 全氟己酸。

氟表面活性剂的高表面活性，来源于碳氟化合物极低的表面能（碳氟化合物是迄今所知道的表面能最低的化合物)。例如，n-C_8F_{18} 的表面张力(20℃)可低达 13.6 达因/厘米，而n-C_8H_{18} 的表面张力则为 21.8 达因/厘米。对于一有碳氢链的单分子膜（在水面上约有90 $Å^2$ 的分子面积时），一个 CH_2 基团的吸附能是725卡/摩尔[56]，而相应的一个CF_2 基团的吸附能则为 1490 卡/摩尔[57]。二者的胶团形成能则分别为 750 及 1300卡/摩尔[16]。这些都说明碳氟链具有较强的疏水性、碳氟链自身之间相互引力较低。

由于氟表面活性剂具有突出的表面活性，而且化学稳定性很高（碳氟链极不易受高温及化学药品的破坏），故在实际中应用于许多特殊方面：如利用其稳定性在镀铬工艺中防止铬酸酸雾逸

出，利用其极低表面张力制成“轻水”泡沫灭火剂，以及利用其很低表面能的性质以制成既防水又防油的纸张、皮革及纺织品。然而，氟表面活性剂的价格远高于其它类型的表面活性剂；另外，在某些应用性质上需要加入碳氢表面活性剂作为补充。因而，在实际应用中经常使用氟表面活性剂与碳氢表面活性剂的混合物，以达到降低成本、提高效能之目的。因此，研究氟与非氟表面活性剂混合溶液的表面与胶体化学性质是很必要的。

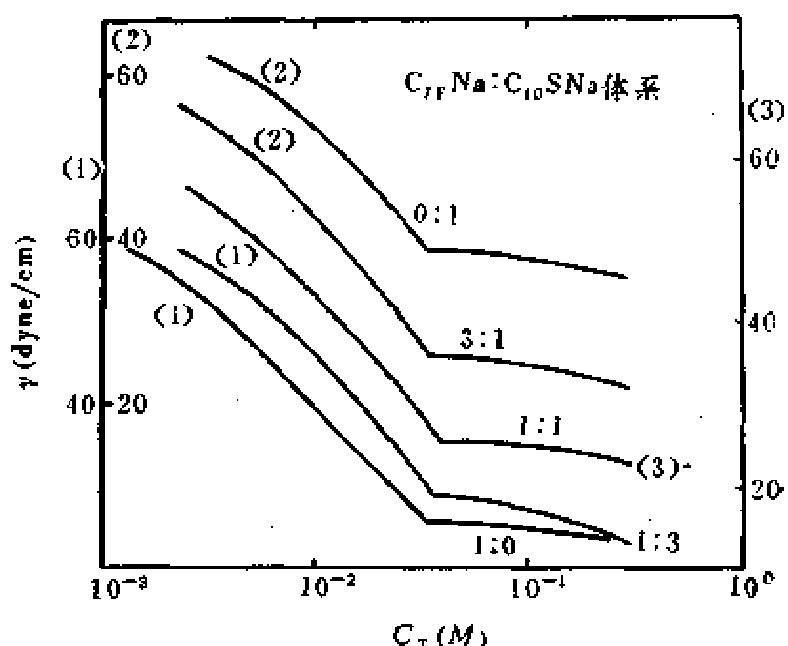


图5.93 $C_7F_{15}COONa$-$C_{10}H_{21}SO_4Na$ 体系的溶液表面张力(30℃)[1]

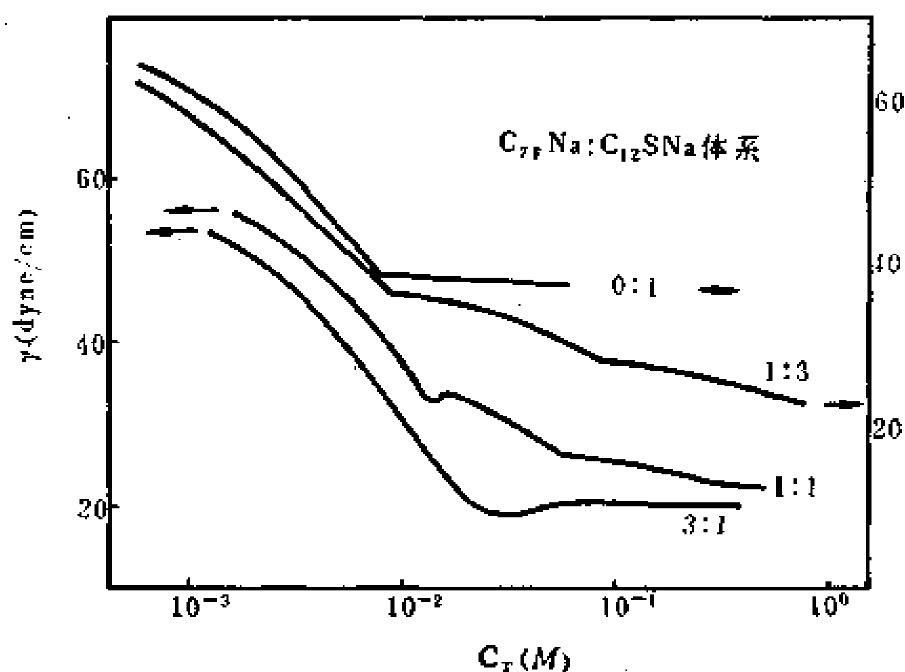


图5.94 $C_7F_{15}COONa$-$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 体系的溶液表面张力(30℃)[1]

与辛酸不同，全氟辛酸是一种强酸。全氟辛酸及其钠盐（$C_7F_{15}COONa$）均为强电解质，也都是典型的氟表面活性剂。它们与一般的负离子表面活性剂混合后，胶团形成的性质与同系物混合物的理想情形明显不同，有较大的偏离。图5.93表明全氟辛酸钠（$C_{7F}Na$）和十烷基硫酸钠（$C_{10}SNa$）体系不同比例溶液的表面张力与混合物总浓度（C_T）的关系。自γ-lg$C$曲线的转折点可求得各溶液的临界胶团浓度。结果发现，所有混合溶液的cmc值皆高于单一表面活性剂的cmc值，越接近等摩尔比时相差越大。这种情况与理想混合胶团形成的理论不符。按理想混合胶团理论计算出来的结果，以虚线表示于图5.95中（A）。显然，实验曲线对于理论曲线产生正偏差。图5.94示出$C_{7F}Na$与$C_{12}SNa$混合溶液的表面张力。若以首先出现的转折点为混合溶液中胶团开始形成的浓度，则cmc与混合溶液组成的关系可表示于图5.95中（B），虚线为理论值。很清楚，全氟辛酸钠-十二烷基硫酸钠混合溶液的cmc-x曲线亦出现正偏差。

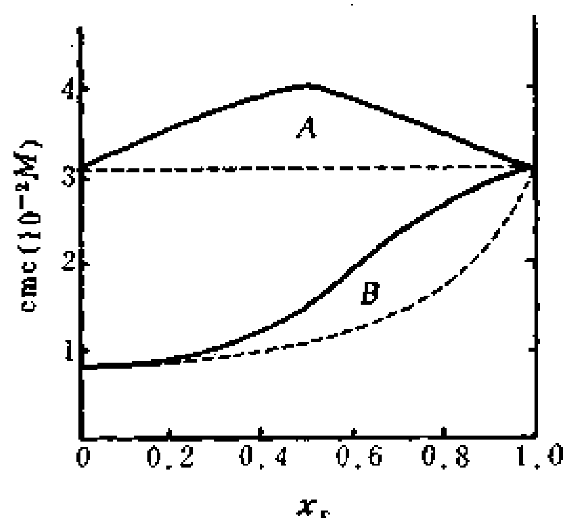


图5.95 $C_7F_{15}COONa$-$C_{10}H_{21}SO_4Na$体系（A）及$C_7F_{15}COONa$-$C_{12}H_{25}SO_4Na$体系（B）的cmc

实线为实验值；虚线为理论值。

如何解释上述现象？就碳氟化合物与碳氢化合物的特性而言，二者之间有一定的不相容性。早已熟知碳氟化合物的表面是既不亲水又不亲油（烃类）的（例如，水及油在聚四氟乙烯表面或有全氟十二酸单分子层的金属表面上均不能铺展）。另外，全氟脂肪烃与脂肪烃不能完全混溶。这都说明碳氟链与碳氢链间有互相疏远（即互憎）的作用，虽然二者皆有强疏水性。因此cmc-x曲线上出现的偏差，可能就是碳氟链与碳氢链之间存在互

憎作用之结果[58,59]。

对于$C_{7F}Na$-$C_{12}SNa$体系的情形应作进一步分析。图5.94的γ-$\lg C$曲线出现两个转折点，这暗示混合溶液中可能有两种胶团形成，有第二个cmc存在。考虑到上述碳氟链与碳氢链间的互憎作用，缺乏形成混合胶团的亲合力，故设想这两种表面活性剂可能基本上各自单独形成胶团是合理的。由于两者有共同的反离子（Na^+），通过反离子效应，对彼此的cmc仍然会有所影响。这就是说，设想这类体系的胶团形成机理是各组分基本上独立形成胶团，两者的相互作用只限于引起反离子浓度的变化。据此模型可导出混合溶液中两种胶团形成的cmc计算公式。

根据式（5.20）

$$\ln \text{cmc} = A_2 - K_0 \ln C_i'$$

在此，$C_i' = C_T$（总浓度，亦即反离子浓度）。当胶团开始形成时，$\text{cmc} = \text{cmc}_i^{(i)}$，即以第$i$种表面活性剂浓度表示的第$i$种表面活性剂在混合溶液中的cmc。它与以总浓度表示的$\text{cmc}_i^{(T)}$的关系为$\text{cmc}_i^{(T)} = \text{cmc}_i^{(i)}/x_i$（$x_i$为第$i$种表面活性剂的摩尔分数）。
于是

$$\ln \text{cmc}_i^{(i)} = A_2 - K_{0,i} \ln[\text{cmc}_i^{(i)}/x_i] \qquad (5.42)$$

与该组分单独溶液的胶团形成情形相比较，即以式（5.42）减式（5.20），得（得出此式时，式5.20写为$\ln \text{cmc}_i^0 = A_2 - K_{0,i} \ln \text{cmc}_i^0$）

$$\ln[\text{cmc}_i^{(i)}/\text{cmc}_i^0] = K_{0,i} \ln[\text{cmc}_i^0 x_i/\text{cmc}_i^{(i)}]$$

亦即

$$[\text{cmc}_i^{(i)}]^{K_{0,i}+1} = [\text{cmc}_i^0]^{K_{0,i}+1} x_i^{K_{0,i}} \qquad (5.43)$$

或

$$\text{cmc}_i^{(T)} = \text{cmc}_i^0 x_i^{-\frac{1}{K_{0,i}+1}} = \text{cmc}_i^0 / \sqrt[K_{0,i}+1]{x_i} \qquad (5.44)$$

可按上二式，自一种表面活性剂溶液之cmc及混合溶液成分计算出该表面活性剂在混合溶液中的cmc。表5.10列出$C_7F_{15}COONa$($C_{7F}Na$)-$C_{12}H_{25}SO_4Na$($C_{12}SNa$)混合溶液两组分cmc的计算结果，并与实验结果相比较。计算时取$K_{0,C_{7F}Na} = 0.52$和$K_{0,C_{12}SNa} = 0.59$[13]。

表5.10　$C_{7F}Na$-$C_{12}SNa$混合溶液的cmc(30℃)[1]

摩尔分数		cmc(M)							
		$C_{7F}Na$				$C_{12}SNa$			
$C_{7F}Na$	$C_{12}SNa$	计算值 $cmc^{(T)}$	计算值 $cmc^{(I)}$	实验值 $cmc^{(T)}$	实验值 $cmc^{(I)}$	计算值 $cmc^{(T)}$	计算值 $cmc^{(I)}$	实验值 $cmc^{(T)}$	实验值 $cmc^{(I)}$
0	1								8.0×10^{-3}
0.25	0.75	7.96×10^{-2}	1.99×10^{-2}	9.0×10^{-2}	2.25×10^{-2}	9.59×10^{-3}	7.2×10^{-3}	9.2×10^{-3}	6.9×10^{-3}
0.50	0.50	5.04×10^{-2}	2.52×10^{-2}	5.3×10^{-2}	2.65×10^{-2}	1.24×10^{-2}	6.2×10^{-3}	1.4×10^{-2}	7.0×10^{-3}
0.75	0.25	3.87×10^{-2}	2.90×10^{-2}	4.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	1.91×10^{-2}	4.7×10^{-3}	2.5×10^{-2}	6.1×10^{-3}
1	0				3.2×10^{-2}				

表中所列数据表明：$cmc_i^{(1)}$ 总是小于 cmc_i^0，并随组分 i 所占比例增加而接近 cmc_i^0。它体现了反离子影响随其浓度变大而增加的规律，是合理的。但实验中表现出的反离子影响并不如理论计算所估计的那样大，特别在反离子浓度较大的时候，随浓度降低则两者逐渐接近。这可能是由于计算时假定溶液是理想的，没有考虑离子活度系数之故。另一方面，上述考虑是假定胶团成分基本上是该组分单一成分，但也可能有少量第二组分加溶于其中，由于碳氟链与碳氢链的互憎作用使胶团中物质活度变大，从而导致 cmc 变大，这也可能是一个原因。如果两种表面活性剂性质与比例合适，则可能出现两个 cmc 接近的情况，如图 5.94 中曲线 4（曲线 2、3、4 即反映出两组分比例的变化使两个 cmc 逐渐接近的情形）。此时，两个 cmc 就不容易分辨清楚（表中将两 cmc 分别取为 $2.5\times10^{-2}M$ 和 $4.0\times10^{-2}M$ ——仅为大致的估计)。更为重要的一个因索是，如果表面张力在到达第一 cmc 时已达最低值，第二 cmc 值在 γ-lg$C$ 图上就无法显示。这就是曲线 4 以及 $C_7F_{15}COONa$-$C_{10}H_{21}SO_4Na$ 体系的 γ-lg$C$ 曲线未能清楚显示出两个转折点的原因。$C_{7F}Na$-$C_{10}SNa$ 体系的 γ-lg$C$ 曲线虽然在表观上与理想的 $C_{10}SNa$-$C_{12}SNa$ 体系相似，但自图 5.93 的 cmc-x 图可清楚看出其并非理想体系，而是两组分独立形成胶团。若按（5.44）式计算，所得结果列入表5.11中（并与

表5.11 $C_{7F}Na$-$C_{10}SNa$ 体系的cmc值(30°C)[1]

摩尔分数		cmc（计算值，M）		cmc
$C_{7F}Na$	$C_{10}SNa$	$C_{7F}Na$	$C_{10}SNa$	(实验值，M)
0	1			3.1×10^{-2}
0.25	0.75	7.97×10^{-2}	3.71×10^{-2}	3.6×10^{-2}
0.50	0.50	5.04×10^{-2}	4.79×10^{-2}	4.0×10^{-2}
0.75	0.25	3.87×10^{-2}	7.41×10^{-2}	3.5×10^{-2}
1	0			3.2×10^{-2}

实验结果相对照)。这些数据表明，实验所得的 cmc 值皆与该体系计算值的较小者相应。因此，此实验值虽仍可说是混合溶液中胶团开始形成的浓度，却并非混合胶团（如 $C_{10}SNa$-$C_{12}SNa$ 体系那样）的 cmc，其实质是混合溶液中 cmc_i 值较小的组分的临界胶团浓度。

表5.12 $C_{8F}SO_3Li$-$C_{12}SLi$ 水溶液的 cmc（25°C）

$C_{8F}SO_3Li$ 摩尔分数	cmc（计算值，M）		cmc（实验值，M）
	$C_{8F}SO_3Li$	$C_{12}SLi$	
0			7×10^{-3}
0.2	1.78×10^{-2}	8.03×10^{-3}	8.4×10^{-3}
0.33	1.32×10^{-2}	9.0×10^{-3}	9.2×10^{-3}
0.5	1.02×10^{-2}	1.08×10^{-2}	9.9×10^{-3}
0.8	7.67×10^{-3}	1.93×10^{-2}	6.8×10^{-3}
1.0			6.7×10^{-3}

以同样方法对 $C_8F_{17}SO_3Li$-$C_{12}H_{25}SO_4Li$（也即 $C_{8F}SO_3Li$-$C_{12}SLi$）体系的胶团形成进行处理，cmc的计算值与Ueno等[59]的实验值也很好一致。表 5.12 即列出所得数据。

这种由于碳氟链与碳氢链的互憎作用而引起的混合溶液的胶团形成浓度高于理想混合胶团 cmc 的现象，也常见于其它混合体系。图 5.96 示出两组分皆为正离子表面活性剂的混合溶液的表面张力；其中一组分为溴化十二烷基三甲基铵（$C_{12}NMe_3Br$），另一组分为 $C_{10}F_{19}O$—(吡啶环 N^+)—$CH_3SO_4^-$(PFDMS)。自图可以看出，加极少量的氟表面活剂到 $C_{12}NMe_3Br$ 溶液中，即可大大降低表面张力，而 cmc 则无大变化。自 γ-lg$C$ 曲线转折点求出的 cmc 值与 x（摩尔分数）的关系绘于图 5.97 中。上面一条曲线为实验结果，下面一条曲线是根据理想混合胶团 cmc 公

式求出的(式 5.1，式中的 K_0 设为 0.7)。与前述 $C_{7F}Na$-$C_{12}SNa$ 体系的情形相似，cmc-x 曲线有正偏差，说明碳氟链与碳氢链间存在互憎作用。

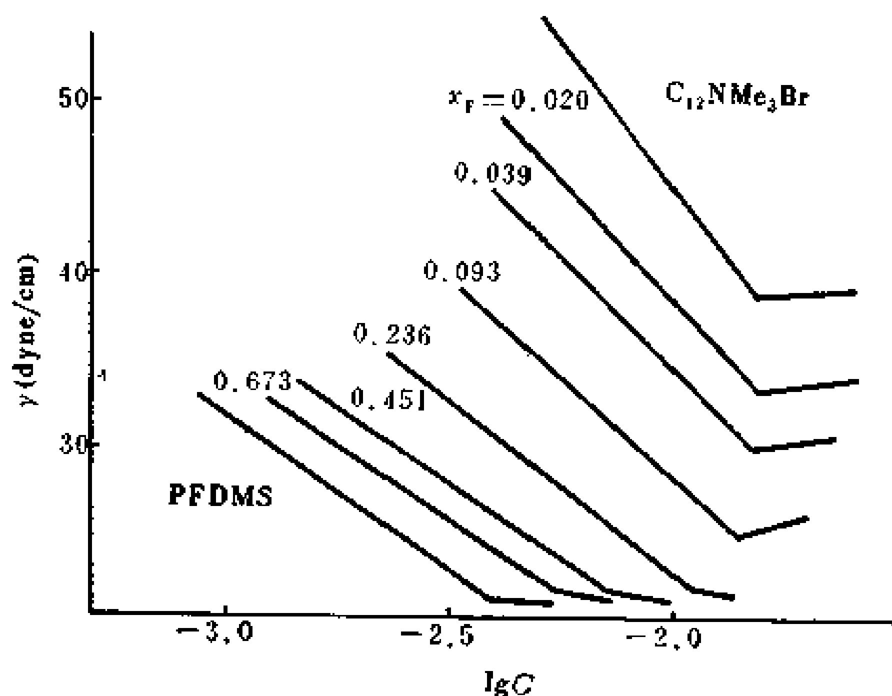


图5.96 $C_{12}NMe_3Br$-PFDMS 混合溶液的表面张力(25℃)[60]

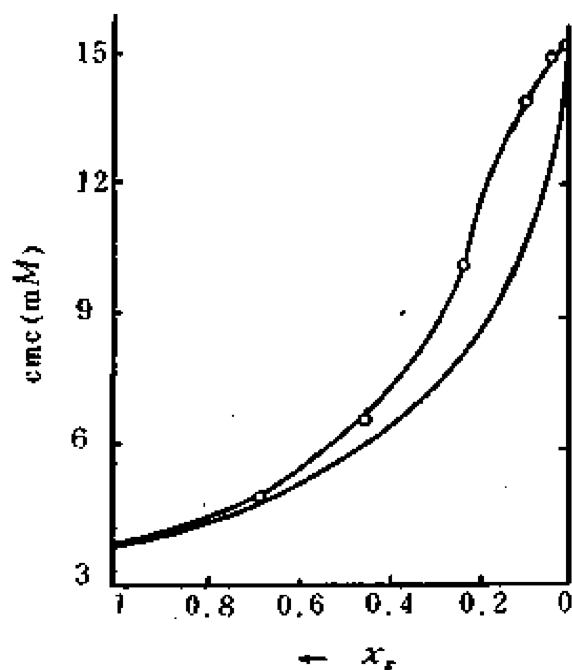


图5.97 $C_{12}NMe_3Br$-PFDMS 混合溶液的cmc-x_F关系

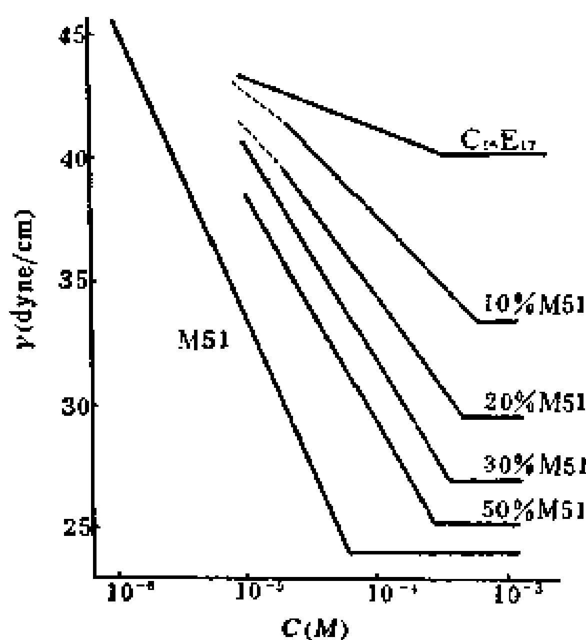


图5.98 $C_{16}E_{17}$-M51混合溶液的表面张力(25℃)[61]

在非离子表面活性剂混合物中，这种碳氟链与碳氢链间的互憎作用使cmc升高的情形也同样存在。图5.98即示出此种体系的γ-lg$C$关系。$C_{16}E_{17}$（鲸蜡醇及油醇的聚氧乙烯醚混合物）为$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{17}H/C_{16}H_{31}O(C_2H_4O)_{17}H$，M51为$C_{10}F_{19}O(C_2H_4O)_{23}C_{10}F_{19}$（"Monflor" 51）。自$\gamma$-lg$C$曲线的转折点求得cmc。$C_{16}E_{17}$的cmc为$3.24\times10^{-4}M$，M51的cmc为$6.30\times10^{-5}M$；而10%（摩尔百分比）M51的cmc为$6.03\times10^{-4}M$，20%M51的cmc为$4.67\times10^{-4}M$，都比$C_{16}E_{17}$及M51的高，显示了在cmc-$x$曲线上的突出正偏差。这就清楚地说明了，碳氟链与碳氢链的互憎作用导致混合表面活性剂溶液不易形成胶团，cmc（开始的）变大。

前面提出的看法，即在碳氟链表面活性剂与碳氢链表面活性剂的混合水溶液中形成两种胶团，尚须更多的证据来充实，因为在一些混合溶液体系中，γ-lg$C$曲线并不出现两个转折点，从而无法确定第二个cmc。因此，需要采取另外的方法以确定第二个cmc（在由于表面张力已达最低值而不能再降低之情况）。

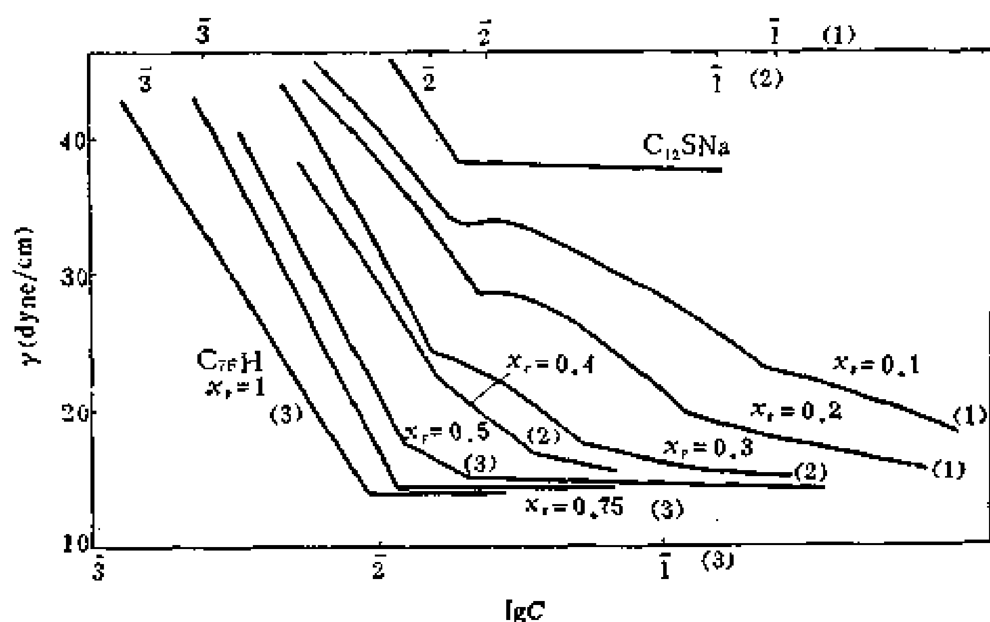


图5.99 $C_7F_{15}COOH(C_{7F}H)$-$C_{12}H_{25}SO_4Na(C_{12}SNa)$体系的$\gamma$-lg$C$关系（30℃）[14]

对于$C_7F_{15}COOH(C_{7F}H)$-$C_{12}H_{25}SO_4Na$ 体系，溶液中也有上述情况（图 5.99，曲线 7，$C_{7F}H$ 的摩尔分数 $x_F=0.75$）。在此体系中，由于 $C_{7F}H$ 是一强酸，在水溶液中 H^+ 离子的电导比其它离子大得多，有可能利用溶液电导率的变化确定第二个 cmc 的存在。图 5.100 即表明混合溶液的电导率随浓度的变化。对于 $x_F=0.75$ 的混合溶液，在电导率（κ）-浓度（C）曲线上有两个明显的折点：第一个折点的浓度与 γ-lg$C$ 曲线的转折点浓度相同（$1.2\times10^{-2}M$）；第二个折点为 $2.7\times10^{-2}M$，在 γ-lg$C$ 曲线上则毫无显示（此浓度处于水平直线上）。溶液的 pH 也有两个相应的折点。故 κ 及 pH 测量的结果均表示 $x_F=0.75$ 的混合溶液中有两种胶团存在，有不同的 cmc。图中也绘出 $x_F=0.2$ 的混合溶液的 κ 值，κ-C 曲线中的两个转折点与图 5.99 中的 γ-lg$C$ 曲线的两个转折点的浓度完全相应。上述结果进一步证实碳氟表面活性剂与碳氢表面活性剂的混合溶液中存在着两种胶团。

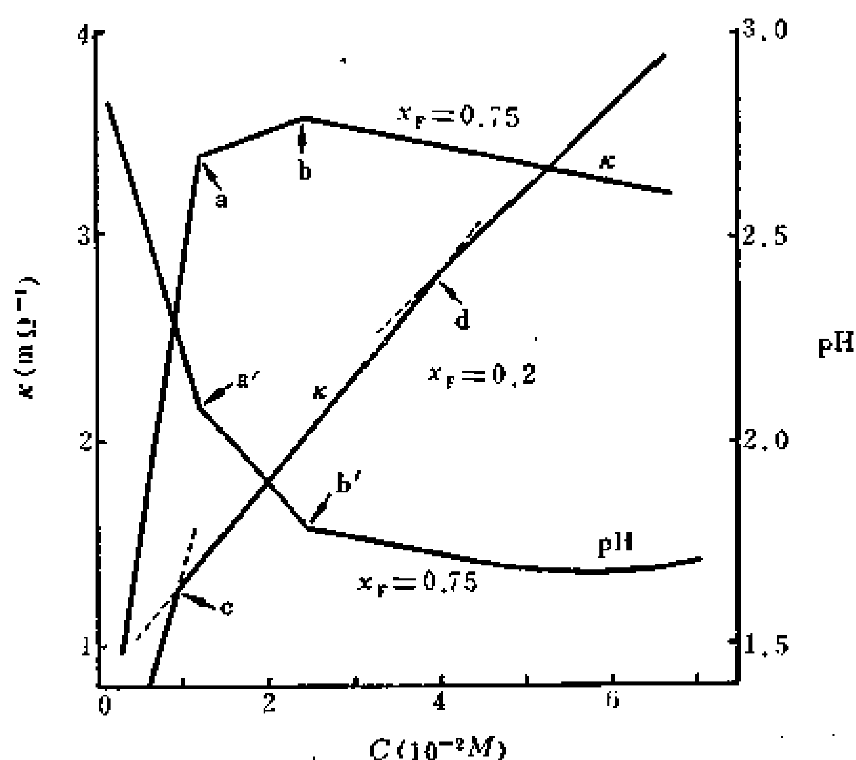


图5.100 $C_{7F}H$-$C_{12}SNa$ 混合溶液的电导率(κ)及pH(30℃)[14]
a. $1.2\times10^{-2}M$; b. $2.7\times10^{-2}M$; a'. $1.15\times10^{-2}M$;
b'. $2.8\times10^{-2}M$; c. $9.0\times10^{-3}M$; d. $4.0\times10^{-2}M$。

表5.13 $C_{7F}H$-$C_{12}SNa$ 体系的 cmc 计算值

x_F	$cmc^{(T)}_{C_{7F}H}$ (M)	$cmc^{(T)}_{C_{12}SNa}$ (M)
0.1	2.85×10^{-2} (8.9×10^{-2})	8.55×10^{-3} (8.3×10^{-3})
0.2	2.01×10^{-2} (4.6×10^{-2})	9.21×10^{-3} (9.3×10^{-3})
0.3	1.63×10^{-2} (3.2×10^{-2})	1.00×10^{-2} (1.0×10^{-2})
0.4	1.41×10^{-2} (2.2×10^{-2})	1.10×10^{-2} (1.1×10^{-2})
0.5	1.26×10^{-2} (1.9×10^{-2})	1.24×10^{-2} (1.3×10^{-2})
0.75	1.03×10^{-2} (1.2×10^{-2})	1.91×10^{-2} (——)

然而，再仔细考察各溶液的 cmc 值后，发现 $C_{7F}H$-$C_{12}SNa$ 体系与 $C_{7F}Na$-$C_{12}SNa$ 体系不同。若按式（5.44）计算 $C_{7F}H$-$C_{12}SNa$ 混合溶液的cmc，可得表5.13的结果（计算时所用 K_0 值，对于 $C_{7F}H$，采用 0.97[14]；对于 $C_{12}SNa$，采用 0.59[1]）。表中列于括弧内的数据是实验结果（自 γ-lg$C$ 图，可与理论计算值相比较）。可以看出，对于 $C_{12}SNa$ 的 $cmc^{(T)}$，实验值与计算值相符；而对于 $C_{7F}H$ 则相差甚远（特别在 x_F 值较小时）。

若用表面活性剂的分浓度表示混合溶液的两种胶团cmc的测定值（即 $cmc^{(i)}_{i}$），则可得表5.14的结果。这些数据表明，对于十二烷基硫酸钠胶团，随 x_F 变大，形成胶团时所需的十二烷基硫酸钠的浓度逐渐变小，此即加入全氟辛酸对 $C_{12}SNa$ 胶团形成的影响。对于全氟辛酸胶团，随 $C_{12}SNa$之加入，$cmc^{(i)}$ 值并无规律性变化，不同 x_F 值时其值相差不大，基本上为一恒定数值。因此，可以认为混合溶液中 $C_{7F}H$ 胶团的形成基本上不受 $C_{12}SNa$ 存在的影响；即不仅十二烷基硫酸离子基本上不参与全氟辛酸胶团的形成，而且钠离子基本上亦不与全氟辛酸胶团结合。据此情

况，对于混合溶液中全氟辛酸胶团的cmc，应采用下面公式计算：

$$cmc_F^{(T)} = cmc_F^0 / x_F \qquad (5.45)$$

表5.14　$C_{7F}H$-$C_{12}SNa$混合溶液的$cmc_i^{(I)}$值

x_F	$cmc_F^{(I)}(M)$	$cmc_H^{(I)}(M)$
0		8.0×10^{-3}
0.1	8.9×10^{-3}	7.5×10^{-3}
0.2	9.2×10^{-3}	7.4×10^{-3}
0.3	9.6×10^{-3}	7.0×10^{-3}
0.4	8.8×10^{-3}	6.6×10^{-3}
0.5	9.0×10^{-3}	6.5×10^{-3}
0.75	8.9×10^{-3}	—
1.0	8.9×10^{-3}	

计算结果列于表5.15。计算值与实验值很好相符。由此可见，在此混合体系中，也是两组分各自独立形成胶团，全氟辛酸的氢离子对十二烷基硫酸钠胶团显示反离子效应，而十二烷基硫酸钠的钠离子对全氟辛酸胶团则几乎没有作用；同时可以看出，全氟辛酸的胶团基本上不带电荷，虽然在未形成胶团以前的水溶液中，全氟辛酸几乎是全部电离的（全氟酸为强酸，与一般脂肪酸不同）[14]。

表5.15　$C_{7F}H$-$C_{12}SNa$混合溶液中全氟辛酸胶团的$cmc^{(T)}$

x_F	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.75
计算值(mM)	8.9	4.5	3.0	2.2	1.8	1.2
实验值(mM)	8.9	4.6	3.2	2.2	1.9	1.2

以上讨论的是两种属于同一类型的氟与非氟表面活性剂在混合溶液中的相互作用。在混合溶液中的不同类型、特别是正、负

表面活性离子的氟与非氟表面活性剂相互作用的研究，如同一般碳氢链的正、负离子表面活性剂之间的相互作用一样，将是非常有趣的[62]。

氟与非氟的正、负表面活性离子间的相互作用，包含两个特殊的因素，一是碳氟链与碳氢链之间的"互憎"作用，一是相反电荷之间的库仑引力作用。这两种作用在性质上是相反的，前者使混合胶团不易形成；后者则相反，其作用非常强烈（参看 5.5 节)，能大大促进胶团形成，提高表面活性。由于前一作用较弱，故氟与非氟的正、负表面活性离子的相互作用将主要表现于电相互作用上。

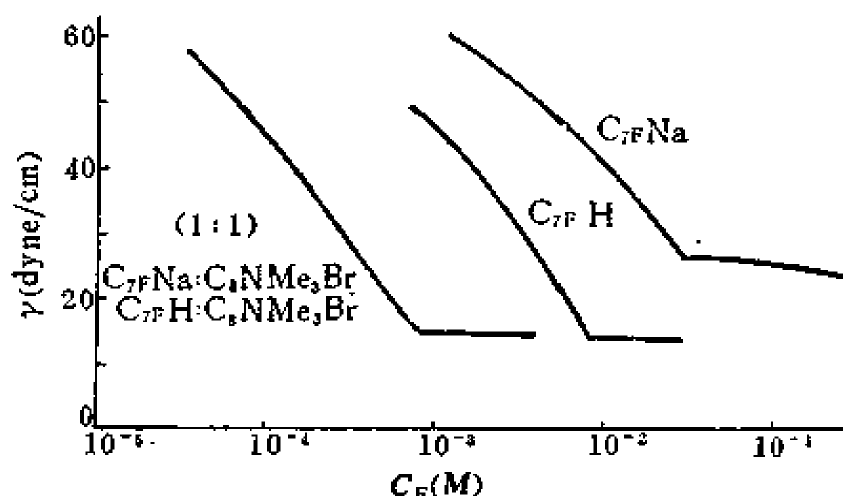


图5.101 $C_7F_{15}COONa$ 及 $C_7F_{15}COOH$ 与 $C_8H_{17}NMe_3Br$ 的 1:1 混合物溶液的表面张力（30℃）

当全氟辛酸钠与溴化辛烷基三甲基铵以等摩尔混合后，表面活性大增，cmc约降至 $8.5\times10^{-4}M$，最低表面张力亦自 $C_{7F}Na$ 的 26 达因/厘米及 C_8NMe_3Br 的 40 达因/厘米约降至15达因/厘米。图 5.101 示出 $C_{7F}Na$ 及 $C_{7F}H$，以及二者与 C_8NMe_3Br 的 1:1混合物溶液的表面张力。混合后表面活性的提高非常显著，特别值得注意的是，$C_{7F}Na$ 及 $C_{7F}H$ 与 C_8NMe_3Br 的 1:1 混合物溶液的表面张力完全一样。这就说明，在混合溶液的相互作用中决定性的是 C_{7F}^- 和 $C_8N^+Me_3$，Na^+ 和 H^+ 等无机离子是不起作用的。此外，也说明了全氟辛酸在水溶液中的电离程度完全，所产生的

C_{7F}^-浓度与 $C_{7F}Na$ 完全一样。

正离子氟表面活性剂与负离子非氟表面活性剂混合物的性质也一样。图 5.102 示出"FC-3"(参看 5.5 节)与 $C_8H_{17}SO_4Na$ (C_8SNa)的 1:1 混合溶液的表面张力。混合溶液的cmc约为 $1.4\times10^{-4}M$,而"FC-3"及 C_8SNa 的cmc分别为 $1.4\times10^{-3}M$,$1.4\times10^{-1}M$。在这个体系中,由于混合前的单一表面活性剂"FC-3"已能将水溶液的表面张力降至最低值(15达因/厘米),1:1 混合溶液的表面张力就不会更低多少。$C_{7F}H$-C_8NMe_3Br 体系的情形与此相似,1:1 混合溶液的最低表面张力不比 $C_{7F}H$ 溶液低。

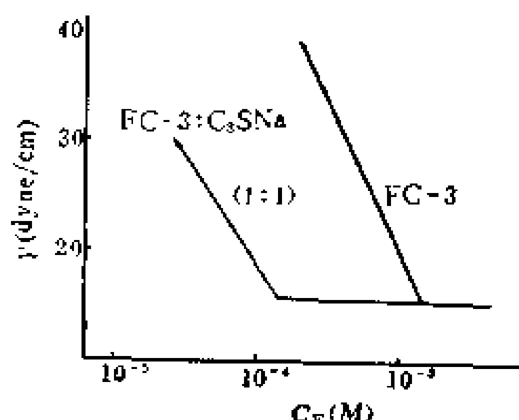


图5.102 "FC-3"-C_8SNa 溶液的表面张力(30℃)

此种混合体系还有一个特点,即只要在碳氢表面活性剂中加入少量氟表面活性剂,混合物的表面活性即有很大提高。图5.103即表明此种情况。

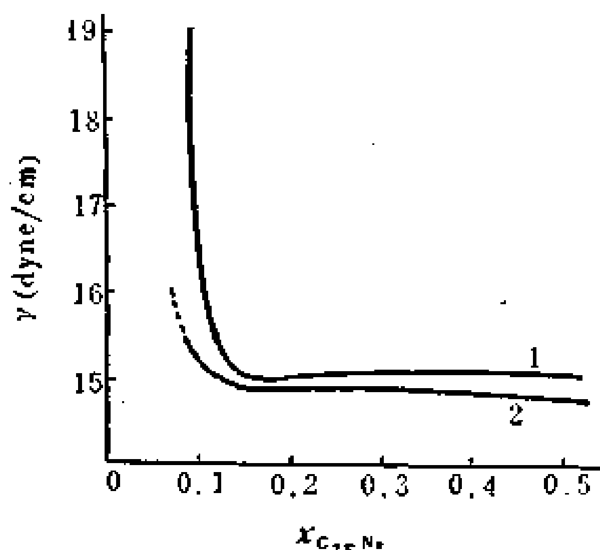


图5.103 $C_7F_{15}COONa$-$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$ 混合溶液的表面张力(30℃)
总浓度:1. $2.09\times10^{-3}M$;2. $4.18\times10^{-3}M$。

由于碳氟链与碳氢链之间存在"互憎"作用,可以预计,氟表面活性剂水溶液与烷烃液体界面的界面张力不会很低,一般会比较高(相对于氟表面活性剂水溶液很低的表面张力而言)。例如,$0.0785M$ $C_{7F}Na$ 溶液与煤油(γ 为23.5达因/厘米,0℃)的界面张力为14达因/厘米;但

0.00209M（总浓度）的 1:1 $C_{7F}Na$-C_8NMe_3Br 溶液的界面张力只有 0.4 达因/厘米（表面张力约为 15 达因/厘米）。0.00418M 的 1:10 $C_{7F}Na$-C_8NMe_3Br 溶液的界面张力亦仅 0.4 达因/厘米（表面张力约 15 达因/厘米）。

这种规律在实际应用中有重要意义。目前逐渐推广使用的"轻水"灭火剂的主要成分是氟表面活性剂。因为只有氟表面活性剂能使水的表面张力降至 20 达因/厘米以下(甚至低达 13—15 达因/厘米)，这样才有可能符合水溶液在油面上铺展的条件——铺展系数大于零：

$$S_{A/O}=\gamma_O-\gamma_{AO}-\gamma_A>0$$

（$S_{A/O}$ 为水溶液在油上的铺展系数；γ_O 及 γ_A 分别为油及水溶液的表面张力；γ_{AO}为水溶液-油的界面张力）。从而，可能达到水膜覆盖油面、隔绝空气以灭火的目的。上述的氟与非氟的正、负离子表面活性剂混合物溶液，不但表面张力可以达到氟表面活性剂溶液所能达到的最低值，而且有更低的油-水界面张力，因此更有利于水溶液在油面上的铺展。此外更有意义的是，在加入碳氢表面活性剂以后，可以减少价格高昂的氟表面活性剂的用量（从比例上考虑，氟表面活性剂可以只占药剂的一部分，甚至是很小的部分；另一方面混合物的效率远高于单一氟表面活性剂，故而达到同样效果的溶液浓度可以大大降低，试剂用量可大大减少），从而使含氟表面活性剂的"轻水"灭火剂在实际中能得到广泛应用。

参 考 文 献

[1] 朱珑瑶，赵国玺，化学学报， 39, 493 (1981).
[2] I. J. Lin, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 731 (1971).
[3] J. H. Clint, J. C. S., *Faraday I*, 71, 1327 (1975).
[4] B. T. Ingram, A. H. W. Luckhurst, in "Surface Active Agents", p. 89, (SCI Symp. Proceedings), SCI, London (1979).
[5] K. Shinoda, in "Colloidal Surfactants", chapter 1, Academic Press, New York (1963).
[6] H. Lange, K. -H. Beck, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **251**, 424 (1973).
[7] N. Funasaki, S. Haka, ACS Meeting, Abstracts, No. 165 (1979).
[8] P. Mukerjee, Y. S. Yang, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1388 (1976).
[9] M. L. Corrin, W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 684 (1947).
[10] R. Matuura, A. Kimizuka, K. Yatsunami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 646 (1959).
[11] E. S. Boucher, T. M. Grinchuk, A. C. Zettlemoyer, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 45, 49 (1968).
[12] M. Schick, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3585 (1964).
[13] I. J. Lin, L. Marzsall, *Tenside*, **15**, 243 (1978).
[14] 朱珑瑶，赵国玺，化学学报, **40**, 588 (1982).
[15] W. D. Harkins, "Physical Chemistry of Surface Films", chapter 4, Reinhold, New York (1954).
[16] J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955).
[17] L. Hsiao, H. N. Dunning, P. B. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **60**, 657 (1956).
[18] L. I. Osipow, "Surface Chemistry", chapter 9, Reinhold, New York (1963).
[19] T. Nakagawa, K. Shinoda, in "Colloidal Surfactants", chapter 2, Academic Press, New York (1963).
[20] M. U. Oko, P. L. Venable, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 53 (1971).
[21] P. Mukerjee, A. Ray, *J. Phys. Chem.*, **67**, 196 (1963).
[22] M. J. Schwuger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 167 (1971).
[23] H. N. Singh, S. Swarup, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 1534 (1978).
[24] M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **232**, 775 (1969).
[25] M. Ueda, T. Urabata, A. Katayama, N. Kuroki, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **257**, 973 (1979).
[26] A. P. Brady, A. G. Brown, in "Monomolecular Layers", chapter 3, Am. Assn. Adv. Sci., Washington, D. C. (1954).
[27] 丁慧君，北京大学化学系毕业论文 (1964).
[28] E. J. Burcik, R. C. Newman, *J. Colloid Sci.*, **9**, 498 (1954).

[29] H. E. Garrett, "Surface Active Chemicals", Pergamon, Oxford (1975).
[30] S. Muto, T. Ino, K. Meguro, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **49**, 437 (1972).
[31] J. M. Corkill, J. F. Goodman, J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 986 (1964).
[32] M. J. Schick, D. J. Manning, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **51**, 519 (1974).
[33] H. Akasu, M. Ueno, K. Meguro, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **51**, 519 (1974).
[34] K. Meguro, H. Akasu, M. Ueno, T. Satake, "Colloid Interface Sci", Vol. 2, p. 421, M. Kerker, ed., Academic Press, New York (1976).
[35] A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents", chapter 6, Interscience, New York (1949).
[36] A. Packter, M. Donbrow, *J. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 317 (1963).
[37] 赵国玺，程玉珍，欧进国，田丙申，黄智民，化学学报，**38**, 409 (1980).
[38] J. M. Corkill, J. F. Goodman, S. P. Harrold, J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 994 (1966).
[39] 赵国玺，北京日化， **1**, 7 (1980).
[40] H. Lange, M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **243**, 120 (1971).
[41] M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", chapter 2, Wiley-Interscience, New York (1978).
[42] D. Góralczyk, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser, Sci. Chim.*, **23**, 177 (1975).
[43] M. M. Breuer, I. D. Robb, *Chem. Ind.*, 530 (1972).
[44] M. N. Jones, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 36 (1967).
[45] M. J. Schwuger, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 491 (1973).
[46] H. Lange, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **243**, 101 (1971).
[47] H. Arai, M. Murata, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 223 (1971).
[48] S. Horin, H. Arai, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 547 (1970).
[49] М. Ю. Плетнев, А. А. Трапезников, *КЖ*, **40** (6), 1126 (1978).
[50] М. Ю. Плетнев, П. А. Перов, А. Д. Еремена, *КЖ*, **43** (3), 517 (1980).
[51] E. D. Goddard, R. B. Hannan, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 73, (1976).
[52] W. J. Knox, Jr., T. O. Parshall, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 16 (1970).
[53] *ibid.*, **40**, 290 (1972).
[54] M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **246**, 626 (1971).
[55] H. M. Scholberg, R. A. Guenthner, R. I. Coon, *J. Phys. Chem.*, **57**, 923 (1953).

[56] J. T. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1052 (1952).
[57] H. B. Klevens, J. T. Davies, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **1**, 31 Butterworth, London, (1957).
[58] P. Mukerjee, K. J. Mysels, in "Colloidal Dispersions and Micellar Behavior", *ACS Symp. Series*, **9**, 239, ACS, Washington, D. C. (1975).
[59] M. Ueno, K. Shioya, T. Nakamura, K. Meguro, "Colloid and Interf. Sci.", Vol. 2, p. 411 Academic Press, New York (1976).
[60] I. H. Smith, R. H. Ottewill, in "Surface Active Agents", p. 77, (SCI Symp. Proceedings), SCI, London (1979).
[61] Th. F. Tadros, in "Wetting, Spreading and Adhesion," p. 423, J. F. Padday, ed., Academic Press, London (1978).
[62] Zhao Guoxi, Zhu Buyao, *Colloid & Polymer Sci.*, **261**, 89(1983).

第六章　不溶物单分子层

在一个刚刚洗净的瓷盘中盛满干净的水，在水面上放一小节火柴梗，然后在火柴梗一边的水面上撒几粒洗衣粉（或以蘸有肥皂液的筷头在水面点一下），则火柴梗就好象被一种力推动，立即退至另一边。这种力实际上可以认为是表面单分子层的形成而造成的结果（此例为可溶物单分子层，若以食油代替肥皂则形成不溶物单分子层，也有相似结果）。

对于不溶物单分子层的观察、研究，可以追溯到远古时代[1]。在古代巴比仑废墟中发现的大约四千年前的楔形文字碑文中有关于油膜的记载：祭司将芝麻油滴于水面上并对着朝阳观察，自油膜的色彩与运动来预言未来。埃及人早已知道植物油有平浪的作用，但一直到十九世纪末（1888），富兰克林（Benjamin Franklin）才叙述了他在伦敦附近的一个池塘水面上所进行的实验。富兰克林发现，只需约4毫升油即可使在大风天约三亩水面的浪平息下来。由此可以估算得油膜的厚度相当于20Å，即此油膜为单分子层。差不多同时（稍晚），Agnes Pockels（1891）以及 Rayleigh（1899）在实验室中进行了水面上的薄膜的研究。前者发现只须用一乾净的纸条（最好是涂上一层蜡）在水面上一刮，就可以把表面膜刮去，得到乾净的水面。这种简单、有效之法，一直沿用至今。Rayleigh 则研究了水的表面张力随所加油量的变化。他发现油量极少时，水的表面张力并无明显降低。油量增至一定程度，则表面张力突然下降，再多加油，表面张力也不再有明显改变。自油量和所占表面积计算，得出使水的表面张力显著降低时的油层厚度约为1.3mμ(13Å)；自分子大小的数值，他估计此油层可能是一分子厚。可以说，Rayleigh 的

工作是用最简单的方法解决了一个重要而又精细的问题。

在二十世纪的第一个十年中，Devaux Hardy 以及 Marcelin 等研究了包括单分子层在内的毛细现象问题；到了1917年，Langmuir[2] 在此基础上对不溶物表面膜的研究，在实验方法及理论上皆予以发展；以后又经 Adam[3]，Harkins[4] 等人的系统工作，给表面及胶体科学开辟了新的领域。

6.1 表面膜的形成

并非所有的油都能在水面上铺展成为单分子膜。油在水面上铺展的必要条件是铺展系数（$S_{O/W}$）大于零，这就要求油的表面张力和油/水界面张力比较小。非极性的油虽然可能有较低的表面张力，但油/水界面张力却较高，故不能在水面上铺展（水的表面张力大于油的表面张力与油/水界面张力之和，$S_{O/W}<0$，见7.1节）。因此，石蜡油、煤油等饱和脂肪烃类的油不能在水面上铺展，也就不可能在水面形成单分子膜。极性有机物以及表面活性剂一类的"两亲分子"，由于分子中具有极性基团，与水有亲和的一面（一般即通过氢键的形成而联结）；如为一般油类，则油/水界面张力将较低，能符合 $S_{O/W}>0$ 的油在水面上铺展的条件。例如，正庚烷的 $S_{O/W}$ 为 -0.4（20℃），而正庚醛的 $S_{O/W}$ 为 32.2；多一个碳原子的正辛醇的 $S_{O/W}$ 则为 35.7。正十六烷的 $S_{O/W}$ 为 -9.52，碳原子数多 2 的油酸的 $S_{O/W}$ 则为 24.6，易在水面铺展。由此可见，一个物质是否能在水面上铺展成为单分子膜，自分子结构上考虑的一个先决条件就是具有极性基，一般情况下，此种化合物多为"两亲分子"。

表面压

极性有机物（"两亲分子"）在水面铺展成单分子膜时，表现出有推动浮物之力（如上所述，水面上火柴梗被推动的情况）。这种力可以示意地用图 6.1 所示情况来说明。表面膜对浮片所施之力可自实验中测出。在浮片单位长度上所施之力就叫作表面

压 π。设浮片长度为 l，则膜对浮片所施之力为 πl。如果浮片被推动了一段微小距离 dx，则所作功为 $\pi l dx$。同时，膜一边的面积增大了 ldx，干净表面的面积则减少了同样的量。若水面的表面自由能（表面张力）是γ（$1cm^2$ 表面），膜面的表面自由能是γ'。则浮片向右移动了dx时，体系的自由能减少了$(\gamma-\gamma')ldx$，

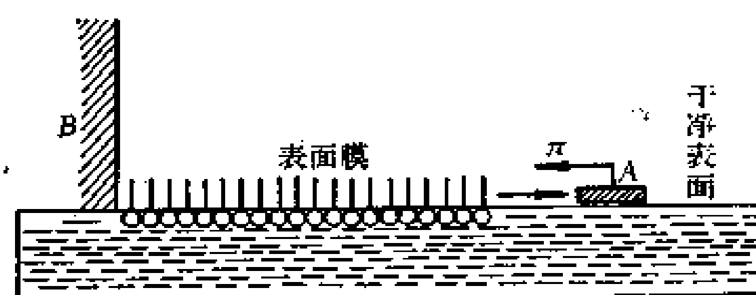


图6.1 表面压示意图
B——固定挡板；A——浮片；π——表面压。

此即体系所作之功。故得

$$\pi l dx=(\gamma-\gamma')ldx$$

即
$$\pi=\gamma-\gamma' \tag{6.1}$$

因此，表面压即是膜分子对于 1cm 长度的浮片所施的压力，其数值等于水的表面张力被膜所降低的数目。

我们可以把表面膜中不溶物的分子运动看成是二度空间的分子运动。自分子运动论可知，不论对于什么质点，分子或胶体质点，每一个自由度的平均动能均是$(1/2)kT$。表面膜的分子有两个自由度，故在理想情况下（膜分子密度很小时）有

$$\pi A=kT \tag{6.2}$$

式中，A为表面上每个分子所占的平均面积。这个公式的形式和理想气体公式完全相同。如果把表面膜当作二度空间的溶液，则可自另一角度看出π 的性质。因为不溶物的成膜分子不能超越过浮片爬过去，也不能从片下钻过去，但水却可在片下自由来往，膜分子对浮片所施之力就象溶液中溶质分子对隔开溶液与溶剂的半透膜所施之压力——渗透压力——一样。而理想溶液的渗透压公式形式亦与式（6.2）完全相同。因此，表面压的性质可以看作是二维气体的压力或是表面溶液的渗透压力。

水面上表面压的数值很少超过60达因/厘米。此值初看似乎很小，实际不然：设膜厚为20Å（n-$C_{14}H_{29}OH$ 分子的大致长度），则单位面积受力将达3×10^8 达因/厘米^2（约300大气压）之多！

6.2 实验方法

研究不溶物单分子层的实验方法，主要是表面压π的测定，由此得出π-A关系，借以分析表面膜的状态。测定表面压的装置叫做膜天平，最初是由Langmuir设计的，后来又经Adam和Harkins等人加以改进。图6.2示出现代膜天平的一般结构。水槽A为长方形，可用黄铜、不锈钢、聚四氟乙烯或玻璃（有时用

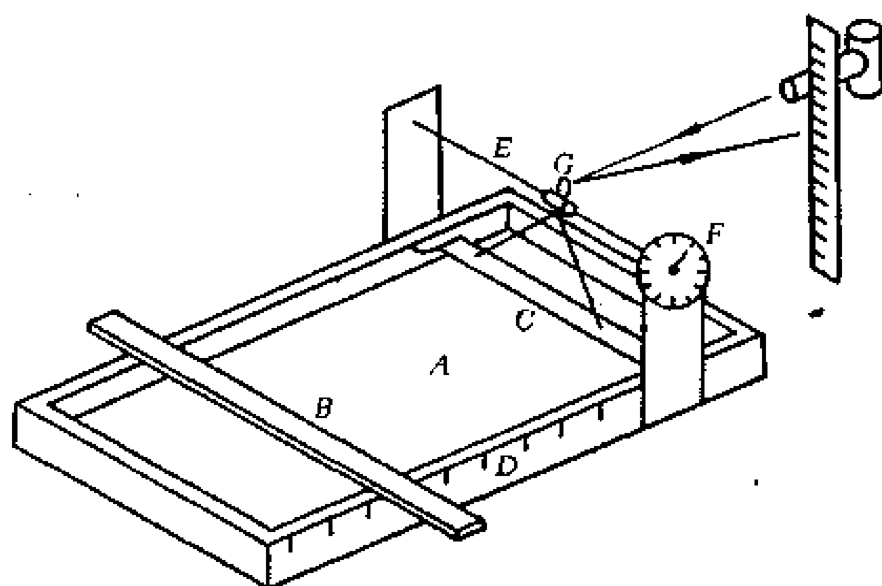


图6.2 水平浮片式（Langmuir型）膜天平

石英，以便于高温加热除去有机杂质）等材料制成；B为滑尺（玻璃或聚四氟乙烯）。除聚四氟乙烯以外，其它材料的槽和滑尺皆须涂以石蜡或其它疏水性甚强的涂料。浮片C为涂石蜡（或涂料）的云母（或其它材料）条或聚四氟乙烯条。D为水槽边上刻度，用以示出滑尺位置，从而计算出膜所占面积。E为连接浮片的扭力丝。浮片两端有金（或铂）箔或涂凡士林的细丝连接于水槽边，其作用是防止表面膜分子自浮片与水槽间狭缝逸出，但

又能让浮片自由活动。F为刻度盘，指针示出扭力大小。G为反射镜，可将浮片的微小位移放大、反映于远处标尺上，借以提高灵敏度，测量出表面压的微小变化。

实验时先在水槽中贮满清水（或溶液）。用 Pockels 方法刮净表面。将所研究的物质溶于挥发性有机溶剂中（如石油醚、苯等，其浓度已知），然后将定量的溶液滴于水面上。数分钟后溶剂完全挥发，残余物质即成一薄膜（不可见）铺展于水上。移动滑尺可改变膜所占面积。膜将浮片推向右方。转动扭力丝可将浮片扭回至原来位置，自转动刻度之多少可以测定表面膜对浮片所施之力。可以自溶液的浓度及所滴之量，计算膜中的分子数；再自膜之面积计算出每个分子所占的面积。如此进行多次不同膜面积的膜压（表面压）测量，即可得出 π-A 关系。

从表面压的定义（$\pi=\gamma-\gamma'$）可知，由表面张力的测定即可求出π。因此，凡能测出表面张力的方法都可以用来测定表面压。一般即用吊片法（参看第一章）测定，即以吊片代替浮片测定表面压；此种膜天平即称为垂直吊片式膜天平[4]。

粗略看来，表面压数据之取得似乎并不困难，其实不然，很多因素影响测定结果的重复性。例如，不溶物表面膜的面积变化速度（即膜的压缩速度）不同，则得出不很相同的π-A关系[5]，慢压缩时，表面膜（硬脂酸）在π为 15 达因/厘米时即发生破坏；而快压缩时，π 近于50达因/厘米时膜才破坏。此外，成膜物质一般是溶于挥发溶剂中，把形成的溶液滴在水表面上，溶剂是否能全部挥发还是有争论的问题；至于不同的溶剂是否有不同影响（对 π-A 曲线）以及如何影响，则更有待于进一步研究[6-9]。

除了表面压的测定外，通常还测定表面电势。从表面电势的数值可以估计分子在表面上的状态。在表面上不同区域的表面电势测定结果，可以判断表面膜是否均匀。表面电势测量方法一般有两种，一种是用α射线（来自 Po 或 ^{241}Am）使表面与电极间

的空气电离，进而测定表面电势[4-10]；另一种是应用振荡电极法测量[11]。测量方法的细节在此不再叙述，可参阅有关文献。

一般是把有表面膜时的表面电势与无膜时的表面电势相比较，亦即求出差值 ΔV；于是把 ΔV 归之于膜分子偶极子构成的"电容"板之间的电位差。设此电容的电荷密度为 σ，电容板间距为 d，$\bar{\mu}$ 为有效偶极距（$\bar{\mu}=\mu\cos\theta$，θ 为偶极子与垂直线所成之倾斜角），则此电容的电位差为

$$\Delta V=4\pi\sigma d/D=4\pi\bar{\mu}n/D=4\pi n\mu\cos\theta \tag{6.3}$$

式中，D 为介电常数，n 为单位面积（每 cm^2）上的偶极子数（可能即相当于每 cm^2 表面上的极性膜分子数），一般把 D 值当作 1。应该注意，把 ΔV 这个量完全归之于膜分子可能存在问题，因为有迹象显示表面水的结构会为成膜物质所改变，因而就会对表面电势有所贡献，ΔV 值也就不完全归属于膜分子了。

表面粘度的测量、（光）椭圆度法对膜厚度测量以及其它光学方法（如超显微镜、电子显微镜及电子衍射）皆可被应用来研究表面膜的状态与性质[12]。

6.3 不溶物单分子膜的状态

前面曾叙述过，表面膜中不溶物的分子运动是二度空间分子运动，在膜分子密度很小时，膜的状态可以用与三度空间理想气体相似的公式来描述。然而，虽然"空间"少了一度，但膜状态的复杂性却不亚于三度空间物态，反而更甚。图 6.3 示出不溶物单分子层的 π-A 关系，从中可以看出膜状态的复杂性。当然，不是每种化合物都有如图所示的各式各样的 π-A 曲线，此图是大量实验的总结，显示出单分子膜可能存在的状态。

图中的 G 为气态膜，因为此曲线的 π-A 关系或多或少与理想气状态方程（式6.2）相符。在气态膜中，每个分子所占的面积很大，远远超过实际分子本身的截面积；并且，膜可以无限扩大而无相变（曲线无转折点）。

图中的曲线 b、c、d、e 皆有一特点，即当膜分子面积变大至50 Å²附近时，有相变发生，膜由比较紧密的状态逐渐过渡到气态，至膜分子面积相当大时，即完全成为气态膜。这种膜称为液态膜。液态膜有两种，一种叫做液态扩张膜[3,4]，图中自膜分子

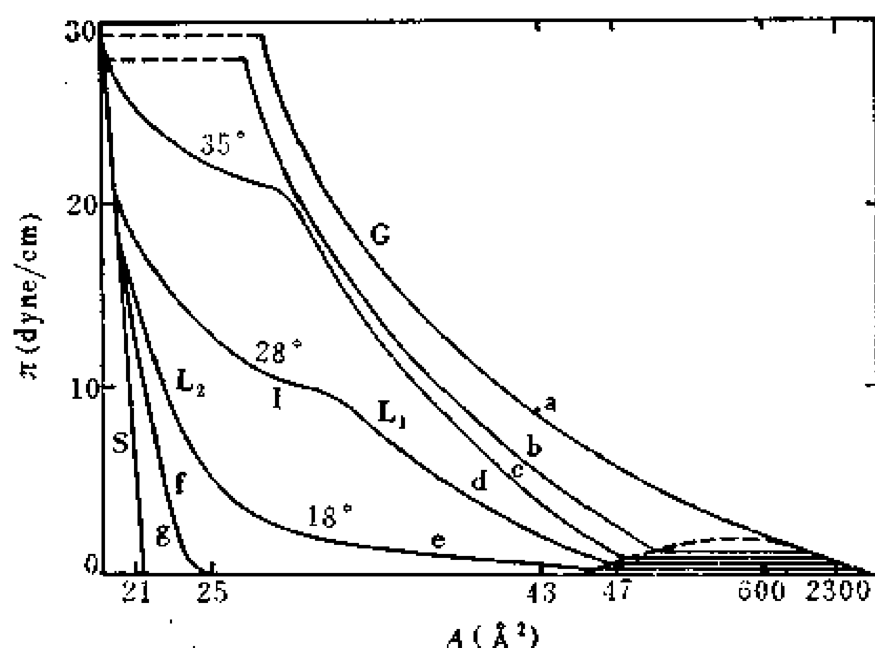


图6.3　单分子膜的状态（示意图）

所占面积为 50 Å² 压缩至更小面积的一段曲线即为液态扩张膜（L_1）的 π-A 曲线。液态扩张膜有较大的压缩性，但为均匀的一相，不象与气态膜成平衡的一段（水平的）π-A 曲线区域那样不均匀，存在"小岛"或分子凝聚成堆的现象（这可自表面电势的探测得到证据）。当继续压缩 L_1 膜，达到某一点时，可能发生一个明显的（虽然不是突然的）变化，膜转变到压缩性更高的区域。这一区域称为转变区域，相应的膜即叫做转变膜（I）。再继续压缩就到达一个有线性 π-A 关系的区域，此时膜的压缩性相当低。此种膜就是第二种液态膜，称为液态凝聚膜（L_2）[4]。

对于一种化合物，在不同条件下形成的表面膜可以有不同的状态（与三度空间的物态相似，但更为复杂）。一般膜在温度高

时为气态，温度下降时则逐渐出现液态扩张膜、转变膜及液态凝聚膜等。温度较低时，液态扩张膜到转变膜的过渡转折可能消失（图 6.3 曲线 e）。温度再低时，则 $\pi-A$ 关系仅显示出单纯的液态凝聚膜（曲线f）或固态膜 S（曲线 g）。

固态膜不仅在温度低时形成，分子量较大的不溶物也可以在表面上形成固态膜。例如，硬脂酸在一般温度下即在水面上形成如曲线g所示的S膜。S 膜有很低的压缩性，就象一般固体一样。此种膜有很陡的 $\pi-A$ 直线，延长至 $\pi=0$ 时，得到 A 值与分子截面积（直立的）相近。如脂肪酸（RCOOH）不溶膜的极限分子面积（$\pi=0$时）为20.5 Å²，此值与碳氢链的截面积（约 18 Å²）相近。因此可见，在固态膜阶段，脂肪酸分子在表面上是直立定向排列的，此结论与可溶吸附膜的情况相同（见第三章）。

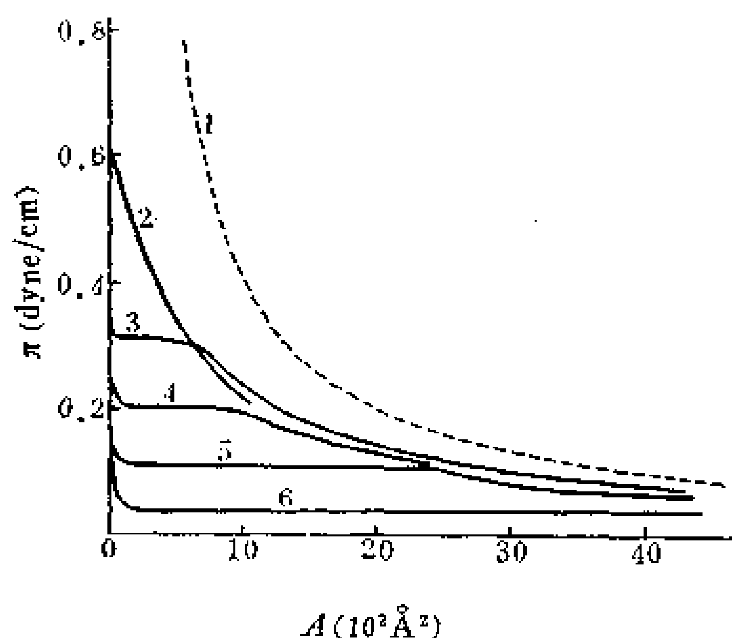


图6.4 脂肪酸不溶膜的$\pi-A$关系
1.理想情形：$\pi A=396$；2.十二酸（14—16℃）；3.十三酸（14.5℃）；4.十四酸（14.5℃）；5.十五酸（14.5℃）；6.十六酸（12℃）。

气态膜与液态扩张膜之间的转变（G-L_1 转变），形式上与三度空间的气-液平衡相似。图6.4示出几种脂肪酸同系物的 $\pi-A$关系[3,13]。自图看出，除十二酸外，其余各种脂肪酸的不溶膜皆有 G-L_1 转变，$\pi-A$ 曲线的形式与三度空间气-液平衡的 $P-V$ 曲线极为相似。十二酸的$\pi-A$曲线则无 G-L_1 转变，可以认为此时实验温度已经超过十二酸的表

面气-液平衡之临界温度，故在任何表面压下十二酸的表面蒸气皆不能凝结成为“液体”。

液态扩张膜L_1一般存在于极性相对较大的长碳氢链化合物的不溶膜中；或是当温度较高时，L_1膜亦容易出现。图6.5示出具有代表性的十五酸的液态膜π-A曲线[14]。温度低时，L_1膜到转变膜（I膜）的过渡较为缓慢（17.9℃时之曲线）；温度高时，此种过渡变化就较为明显（如20℃以上之曲线）。L_1-G膜的转变点在A（膜分子面积）为44—48Å^{2}左右。

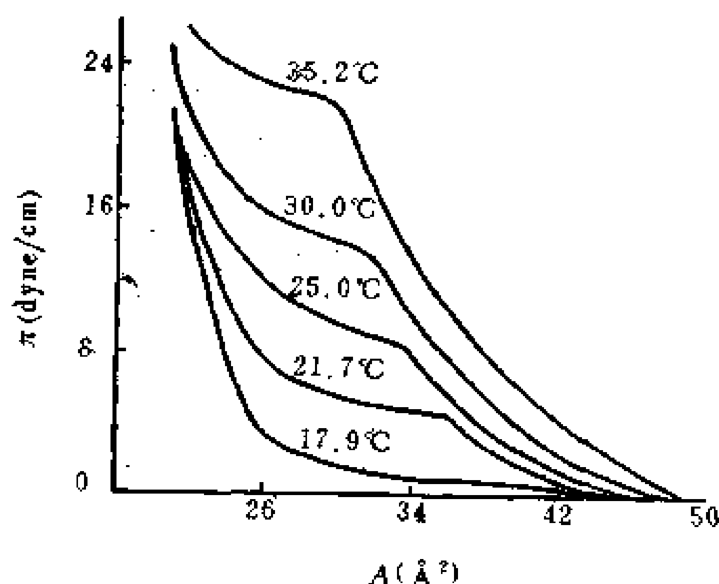


图6.5　十五酸单分子层的π-A关系（pH＝2）

对于液态扩张膜的状态方程，Langmuir[15]在早期发现油膜铺在脂肪酸单分子层上时，其π-A曲线与L_1膜很相似。于是，认为在L_1膜中碳氢链的相互吸引力使膜比较紧密；而极性基之间则很少作用，使膜有气态性质。因此对于极性基，可用

$$\pi_g(A-A_0)=kT$$

表示；而对于碳氢链部分，其铺展压为

$$\pi_0=\gamma_{H_2O}-\gamma_{H_2O-油}-\gamma_{油}$$

假设表面压为二者之和（即$\pi=\pi_0+\pi_g$），则得

$$(\pi-\pi_0)(A-A_0)=kT \qquad (6.4)$$

式中，A为膜分子面积，A_0为膜分子极性基本身的截面积。虽然此式与十四酸膜的π-A关系尚为相符，但在很多情形中则不甚符合，其原因可能是由于未考虑极性基之间的作用；而且此

种模型过于简化，与实际上 L_1 膜具有高粘度的事实不能相互对应[12]。

Mittlemann 和 Palmer[16] 从另一个角度考虑了液态扩张膜的状态。他们假设分子在表面上的构型（各种可能的构型）有一统计分布，每一种构型的分子之能量为

$$\varepsilon=(\pi+W)al'+\varepsilon' \tag{6.5}$$

式中，$\pi al'$ 为对抗表面压所作之功，其中 a 为碳氢链的宽度，l' 为躺在水面上的链长（l' 可以是整个链长的一部分，也可以是全长——整个分子的碳氢链全躺在水面上）；W 是一个 CH_2 基与水的粘附功(较小、可略)；ε' 为旋转一 C—C 键所需之功（约 800 卡/摩尔）。应用 Boltzmann 公式可得出每种构型的几率

$$p=K\exp[-(\pi al'+\varepsilon')/kT] \tag{6.6}$$

由此得出每个分子的平均面积：

$$A=A_0+\frac{a\sum_0^l l'\exp[-(\pi al'+\varepsilon')/kT]}{\sum_0^l \exp[-(\pi al'+\varepsilon')/kT]} \tag{6.7}$$

式中，A_0 为极性基的截面积。这种处理是近似的(尚须进一步工作[17])，但对于油酸的液态扩张膜，其 π 及 A 的实验结果还相当符合，只是对于 L_1-G 膜状态间的相变未予说明。

对于 Langmuir 最初提出的 L_1 膜的状态方程（式 6.4），如果加以适当改变，可以得到适用于一些表面膜的两度空间（二维）的 van der Waals 公式：

$$(\pi+a/A^2)(A-A_0)=kT \tag{6.8}$$

对于液态凝聚膜（L_2），Langmuir[15] 以及 Adam[3] 认为是一种在极性头间多少带一些水的半固态膜，进一步压缩时，水就被挤出而转变为固态膜。如果极性头较大，则膜在压缩时分子也可以采取上、下交错的锯齿形排列，即所谓“压缩重排”。Harkins[4] 认为膜分子与水形成氢键与 L_2 膜的压缩性有关。

对于 L_2—I 膜间的转变，Langmuir[15] 亦提出了一种有趣的设想。他认为可以把这种转变看成是 L_2 膜分裂为一些分子群或“胶团”的过程；并由此前提导出了转变膜的状态方程。以后对此处理曾提出怀疑，并对转变膜的状态作了进一步解释[12]。然而，对于此种复杂的表面膜状态的深入了解，尚有待于更多的工作。

将 L_2 膜继续压缩，则得到压缩系数极小的固态膜（S），在 π-A 图上表现为一条很陡的直线。固态膜的密度很大，其性质类似于固体，若将滑石粉撒在膜上，可看到整个膜会一起移动。在 π-A 图中，若将 S 膜直线延长至 A 轴，可得在 $\pi=0$ 时的分子面积。对于直链同系物，如肪脂酸，此极限面积约为 20.5 $Å^2$（说明分子在水面上是直立定向的排列）。固体脂肪酸的横截面积是 18.5 $Å^2$（自 X射线分析）。早期对于此差值的解释是：（1）膜中分子不如固体中分子排列紧密；（2）极性基水化；（3）膜中分子不是完全与水面垂直，而是与垂线成 26.5°角。有人提出，羧基在水面上的最适排列即可导致 20.5 $Å^2$ 的分子面积[18,19]，而无须假设链的倾斜；也有人从紧密排列的偶极子静电相互作用能的计算，对此问题进行了讨论[20]。另外，电子显微镜对三十六酸膜(其极限分子面积约为 20.4 $Å^2$）的研究表明，有分开的“小岛”(即膜不是均匀、连续的一片）存在[21]，这就将引起对上述关于膜结构概念的修正。但此电子显微镜的实验结果（膜的“小岛”结构）是否正确，以及对上述膜结构的概念如何修正，都还存在问题。

6.4 表面活性剂的不溶膜

一般表面活性剂在水中有较大的溶度，不能形成不溶膜。但若碳氢链加长或在水中有大量的无机盐时，则表面活性剂就可能在表面上形成不溶膜；特别是离子表面活性剂，往往形成带电的

表面膜。此种带电表面膜的研究，在近年来有所发展。

我们可以把表面膜区域看作是一薄层表面相，与下面的体相相连接。对于带电表面膜，Donnan 平衡可以应用于此，即无机离子在表面相与体相间有一定的分布[12]。对于一带正电荷的表面活性离子（S^+）所形成的膜，非表面活性离子在表面相与体相间的分布可写为

$$c_s^+/c^+=\exp[-e\psi_D/kT] \tag{6.9}$$

$$c_s^-/c^-=\exp[e\psi_D/kT] \tag{6.10}$$

式中，c^+及c^-为非表面活性离子浓度，下角s表示表面相，ψ_D为Donnan 电势（膜电势），e 为电荷常数。两式相乘即得无机离子在两相间的 Donnan 平衡关系（近似地以浓度代活度）：

$$(c^+)(c^-)=(c_s^+)(c_s^-) \tag{6.11}$$

在表面活性剂不溶膜的情形中，$c^+=c^-=c$；c即体相中无机电解质（1-1型的）浓度，于是得

$$c^2=(c_s^+)(c_s^-) \tag{6.12}$$

考虑了表面相电中性的要求：$c_s^-=[S^+]+c_s^+$，于是式（6.12）变为

$$[S^+]=c^2/c_s^+-c_s^+ \tag{6.13}$$

与式（6.9）联系，得

$$\begin{aligned}[S^+]&=c[\exp(e\psi_D/kT)-\exp(-e\psi_D/kT)]\\&=2c\sinh(e\psi_D/kT)\end{aligned} \tag{6.14}$$

设表面层厚度为τ，则

$$[S^+]=1000\Gamma/\tau \qquad (\Gamma\text{：表面吸附})$$

或

$$[S^+]=1000\times10^{16}/N_0\tau A$$

（N_0：Avogadro 常数，A：以$Å^2$为单位的分子面积），

于是

$$\psi_D=(kT/e)\sinh^{-1}(1000\times10^{16}/2N_0\tau Ac) \tag{6.15}$$

若假设 $\tau=1/\kappa$（Debye-Hückel 理论中的离子雰厚度）；而对于 1-1 电解质，$\kappa=(8\pi e^2N_0/1000DkT)^{1/2}c^{1/2}$，则上式可写为（在20℃时）

$$\psi_D = 25.3\sinh^{-1}(2\times136/Ac^{1/2}) \tag{6.16}$$

(在此，ψ_D 的单位以 mV 计)。

如果以渗透压的观点来考虑二维溶液[22]，可通过二维渗透压公式来计算 Donnan 分布对表面压的贡献：

$$\pi_{os} = RTN_2^s/V_1 = RTn_2^s/n_1^s \tag{6.17}$$

或

$$\pi_{os} = RT(n_2^s/A') \tag{6.18}$$

这是理想的近似公式（π_{os} 为表面渗透压，N_2^s 为膜分子的表面相的摩尔分数，V_1 为溶剂摩尔体积，n_2^s 及 n_1^s 分别为膜溶质及溶剂的分子数，A' 为表面积）。表面相中组分 2 的总摩尔数 n_2 是 $CA'\tau/1000$，C 为离子浓度的总和：

$$C = [S^+] + c_s^+ + c_s^- = [S^+] + 2c\cosh(e\psi_D/kT) \tag{6.19}$$

实际上，引起渗透压（表面的）的净浓度应是

$$C_n = [S^+] + 2c[\cosh(e\psi_D/kT) - 1] \tag{6.20}$$

于是

$$\pi_{os} = RT\Gamma_{s^+} + \left(\frac{2c\tau RT}{1000}\right)[\cosh(e\psi_D/kT) - 1] \tag{6.21}$$

式中右边第二项是 Donnan 效应的贡献，即

$$\pi_D = \left(\frac{2cRT}{1000\kappa}\right)[\cosh(e\psi_D/kT) - 1] \tag{6.22}$$

此处仍以 $1/\kappa$ 代表 τ。联系式 (6.16)，得

$$\pi_D = 1.49c^{1/2}[\cosh\ \sinh^{-1}(2\times136/Ac^{1/2}) - 1] \tag{6.23}$$

以上处理是基于表面电荷分布于厚度为 $1/\kappa$ 的一层内之假设。另一种处理则基于扩散双电层理论即表面电荷在一平面上均匀分布，反电荷则扩散分布于其下，其电势为[23]

$$\psi_G = 50.4\sinh^{-1}(136/Ac^{1/2}) \tag{6.24}$$

此式适用于 20℃ 的 1-1 型的电解质，与式(6.16) 相差不大。若 $(136/Ac^{1/2}) = 2$ （相当于 $A = 68\,\text{Å}^2$，$c = 1M$）则 $\psi_G = 73\text{mV}$，而 $\psi_D = 53\text{mV}$。后者之所以有较小之值是因表

面电荷分布较为分散，不像前者那样集中于一平面上。

形成双电层的单位面积上的自由能（即π_e）为

$$\pi_e=6.0c^{1/2}[\cosh(e\psi_0/kT)-1] \tag{6.25}$$

ψ_0 为表面电势，Davies 假设 ψ_0 与 ψ_G 相同。与式（6.24）联系即得

$$\pi_e=6.0c^{1/2}[\cosh\ \sinh^{-1}(136/Ac^{1/2})-1] \tag{6.26}$$

在 $Ac^{1/2}$ 之值不大时（<38[24]），此式可简化为

$$\pi_e=\frac{2kT}{A}-6.0c^{1/2} \tag{6.27}$$

一般在空气/水表面上，由于膜分子碳氢链相互之间的 Van der Waals 引力与在油/水界面上不同，膜压较小，亦即碳氢链间的内聚力对膜压的贡献是负的。于是，对于带电膜，膜压是由二维分子运动压力（π_0）、静电作用斥力（π_e）及内聚力（π_c）三项组成：

$$\pi=\pi_0+\pi_e+\pi_c \tag{6.28}$$

对于直链化合物，π_c 有如下的经验关系[24]：

$$\pi_c=-400m/A^{3/2} \tag{6.29}$$

式中，m 为碳氢链的碳原子数。最后可得表面膜的状态方程（近似的）为[24]：

$$\pi(A-A_0)=3kT-\frac{400m(A-A_0)}{A^{3/2}}-6.0c^{1/2}(A-A_0)-2kTA_0/A \tag{6.30}$$

此式近似适用于可溶膜（如 $C_{12}H_{25}SO_3Na$及$C_{12}H_{25}SO_4Na$；见第三章)。对于不溶膜，如α-溴代棕榈酸钠以及$C_{26}H_{53}N^+(CH_3)_3Cl^-$，亦基本上适合[24]。

离子表面活性剂在水中的溶解度较大（特别是碳氢链较短者)，故在水面上不能形成稳定的不溶膜；聚氧乙稀链较长的非离子表面活性剂亦如此。研究溶度较大的离子表面活性剂的不溶

膜，一般采用两种方法：一是在水底相中加入适量的无机盐（有时甚至达到饱和盐浓度）；或者在测定 $\pi-A$ 关系时加快膜压缩速度，以防止成膜物质（表面活性剂）溶入底相[25]。

离子表面活性剂在表面的不溶膜大多为扩张膜，而且扩张性较大。例如，同是十八个碳原子组成的化合物（碳氢链是直链），硬脂酸是固态膜，油酸为扩张膜（液态）[24]，而碳氢链多一个碳原子的 $C_{18}H_{37}N^{+}(CH_3)_3Br^{-}$ 在0.5MNaCl 水溶液上的膜则更为扩张，是气态膜，压缩至很高 π 值时亦无相变，常称为气态扩张膜。随着水底相无机盐浓度的增加，表面活性剂不溶膜的状态往往有性质上的变化。例如，$C_{18}H_{37}SO_4Na$ 在氯化钠水溶液表面的不溶膜，自 0.001MNaCl 时的液态扩张膜，经转变膜及液态凝聚膜的过渡，变为 5M NaCl 时的固态膜（或粘性液态凝聚膜）[25]。

对于非离子表面活性剂，如果极性基较小、碳氢链较长，则膜状态与一般极性有机物（如硬脂酸、十八醇等）相似。如十八烷基甲基亚砜在水上或无机盐溶液上的不溶膜，与硬脂酸的固态膜完全相似[26]，由 $\pi-A$ 曲线求出的分子极限面积约为 24Å^2 及 30Å^2；分别为较高表面压及较低表面压时的极限分子面积。所以有二极限分子面积数值，可能是由于亚砜极性头较大，最紧密排列时会发生上下交错的情形。在此体系中，NaCl 在水相中的浓度变化对十八烷基甲基亚砜的$\pi-A$曲线无影响（NaCl 浓度自 0.0001M 变至 0.1M）。在水相中加入 KSCN 后，虽然对膜的状态（固态膜）无影响，但影响到较低表面压（即较大的分子面积）时的 $\pi-A$ 关系，KSCN 浓度变大后膜变得较为扩张。此种情况被解释为 SCN^{-} 离子进入膜中（由于 SCN^{-}与$>S=O$偶极子的结合），从而使分子面积变大。

6.5 混 合 膜

混合膜的研究与混合表面活性剂的研究有相似的意义。将混

合膜的性质与单一组分表面膜的性质进行比较、分析，可以了解各组分相互作用的本质。

相互作用的性质与分子结构有关。油醇（顺式十八烯-[9]-醇）不溶膜比较扩张，而反油醇（反式十八烯-[9]-醇）不溶膜则比较凝聚。后者与十六醇形成高度凝聚的混合膜；前者与十六醇形成的混合膜则显示出比预计要大的混合膜面积（即按单一组分计算出的混合膜面积比实验测出的混合膜面积小），亦即混合膜的扩张性比较大。此种情形在某些体系中表现得更为突出。例如，硬脂酸（极限分子面积为20.3Å²）与异硬脂酸[端基为$(CH_3)_2C$—，极限分子面积31.6Å²]的混合膜则表现为理想混合膜。当硬脂酸与磷酸三（对甲苯）酯（极限分子面积为～95Å²）混合时，则形成的混合膜远非理想者。图6.6示出此混合体系的π-A关系。此种π-A关系表明：磷酸三（对甲苯）酯对低表面压时的混合膜表面积起决定作用；而在高压时所观察到的小表面积，则表示有机磷酸酯可能自硬脂酸膜中被挤出来，此时硬脂酸起决定作用[27]。

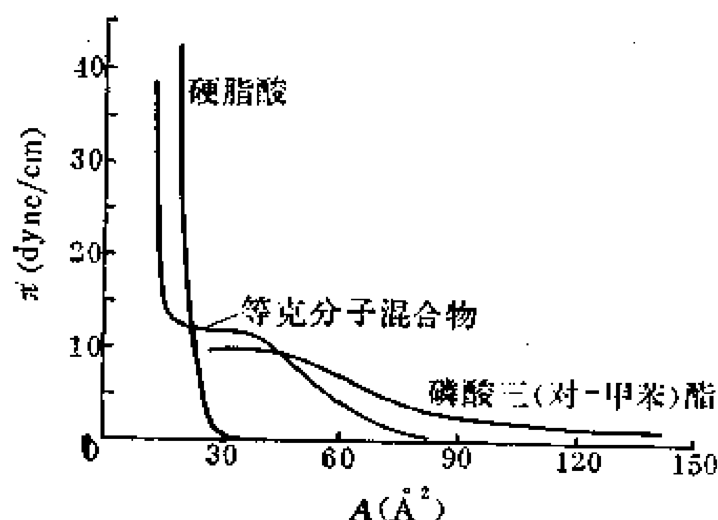


图6.6　硬脂酸、磷酸三（对-甲苯）酯及其混合膜的π-A关系

图6.7示出硬脂酸和硬脂醇（十八醇）混合体系的π-A关系[28]。这两种组分的单独不溶膜皆为凝聚膜（固态或液态凝聚膜）。混合膜的π-A性质一般介于原组分膜性质之间；其它并非凝聚膜的混合膜的情形亦大致与此相似。但若两组分间有强烈

的相互作用时，则混合膜的性质不是介于原单组分膜性质之间，而往往变得比任何一个单组分膜更为凝聚。例如，硬脂酸-硬脂胺（十八胺）体系，硬脂胺在水相pH＝3时，其表面膜是高度扩

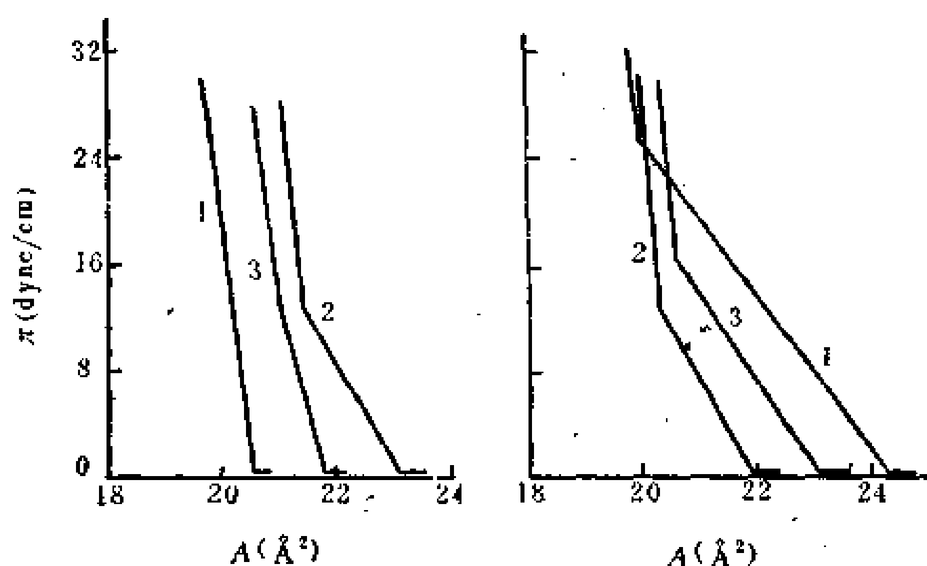


图6.7 硬脂酸与十八醇的混合物的 π-A 关系
1. HST; 2. STOH; 3. HST+STOH(1:1)。

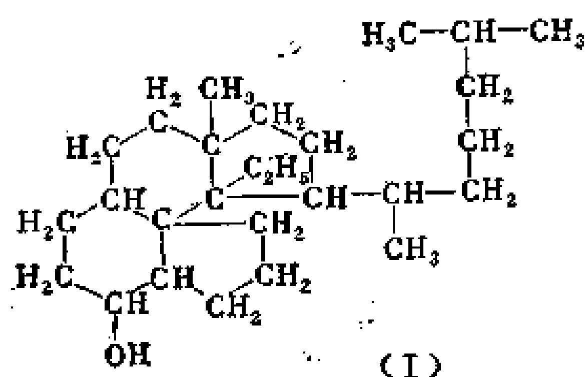
张的，由此不能求出极限分子面积，但1:1混合膜则为高度凝聚的膜，其极限分子面积低达20 Å²（此时单纯硬脂酸的极限分子面积为24 Å²）[28]。如果两个原组分表面膜都是高度扩张的（如十四酸与十六胺、十八胺等混合体系），形成的混合膜往往也还是高度凝聚的，极限分子面积皆在20—23 Å² 左右，比硬脂酸的极限分子面积（约 24Å²）低。此外，混合膜的整个 π-A 曲线也比硬脂酸膜低。这都表明其凝聚性远较典型的硬脂酸膜为强。在表面活性剂的混合膜中也有类似情况。例如，$C_{18}H_{37}N^{+}(CH_3)_3Br^{-}$ 及 $C_{18}H_{37}SO_4Na$ 在水面上均不能形成稳定的膜，故不能测量其 π-A 关系；但1:1的混合物却能在水面上形成比硬脂酸还稳定的不溶膜，在表面压高达50达因/厘米时尚未破坏。这种硬脂酸膜所不易达到的情形，正是由于正、负表面活性离子间的静电引力导致膜的高度凝聚性[29,30]的体现。

6.6 不溶物单分子层的一些应用

单分子膜的研究，不仅使我们认识了二度空间分子状态，而且提供了许多解决实际问题及其它一些学科问题的方法。

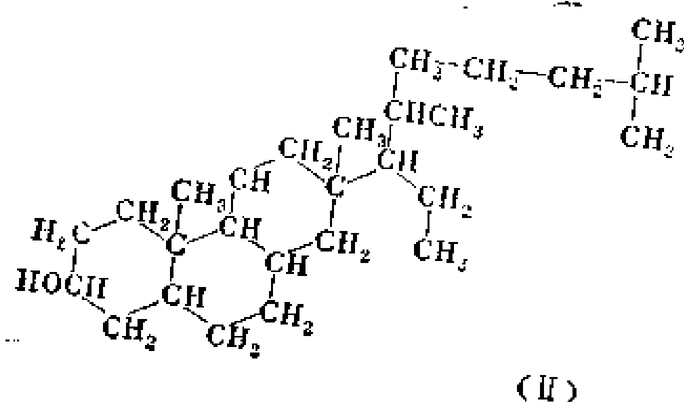
1. 分子结构的测定

不同分子结构的物质，其不溶膜的状态亦不同，故研究表面膜 π-A 关系及其它关系，有助于分子结构的确定。



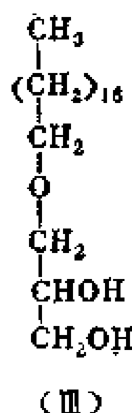
(Ⅰ)

关于胆甾烷醇的分子结构，早期认为是(Ⅰ)。后经表面膜研究，得出极限分子面积约为39 Å²，此值远小于(Ⅰ)式可能得出的最小截面积(≥54 Å²)。若取(Ⅱ)式结构，则其截面积可在35—40 Å²之间，与表面膜研究所得实验值相符，故(Ⅱ)为正确的分子结构式[3]。

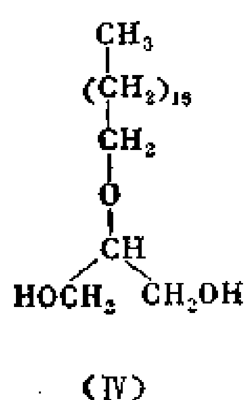


(Ⅱ)

鲨肝醇和鲛肝醇得自某种鱼油，前者为十八烷基甘油醚，后者为十六烷基甘油醚，但在1930年以前尚不能确知为α-甘油醚（式Ⅲ），还是β-甘油醚（式Ⅳ）。Knight[61] 在1930 年进行了表面膜研究，发现此二物的 π-A 曲线与十六酸α-单甘油酯相



(Ⅲ)



(Ⅳ)

似，而与十八烷基丙二酸（其结构与 β-甘油醚相似）不同，后者的极限分子面积比鲨肝醇及鲛肝醇大。于是 Knight 得出结论：两种醇的分子结构都是 α-甘油醚即（Ⅱ）式。以后对合成的这两种醇（α-及 β-甘油醚）作了表面膜研究，证明上述结论正确[31]。

2. 大分子分子量的测定

当表面分子浓度很小时，其状态方程与理想气体相似（见式6.2）。由此可变换为

$$\pi A_m = mRT \tag{6.31}$$

式中，A_m为膜中有m摩尔物质时的膜面积(cm^2)；而$m = W/M$，W为表面上物质之量，M为物质之分子量，于是得

$$M = WRT/\pi A_m \tag{6.32}$$

由此可求出物质的分子量（在$\pi \to 0$时）。具体方法是作 πA_m 对π图，求出 $\pi \to 0$ 时之 πA_m 值，利用式（6.32）即可计算出分子量。曾经以此法测定了一些蛋白质以及其它大分子的分子量[32]；但由于测量低表面压的困难，此法仅适用于分子量较小的物质（$M < 20,000$）。

3. 液体蒸发的抑制[33,12]

在水面上铺了一层单分子膜后，就可以抑制水蒸发。这个事实表明，若在室外的自然条件下能够成功，则对国民经济有很大意义。

一般测量水蒸发抑制的方法，是将一盛有干燥剂（如LiCl）的盒子置于水面之上（距离水面为 1—2mm），底部用多孔屏隔开，以此测量水蒸发速度。若将蒸发速度看作是由通过表面区域和表面与盒子之间的空气的扩散作用所控制的，则干燥剂吸水速度 $m/t\ A$（单位表面A、单位时间t的吸水量m，其单位可记为克/秒·厘米^2）

$$m/t\ A = (C_W - C_d)/R \tag{6.33}$$

C_W及C_d分别为水面上及干燥剂上的水蒸气平衡浓度[34]，R为水

汽扩散的阻力，可以看作是相应于一系列各种扩散的阻力之和：

$$R = R_{\text{表面}} + R_{\text{膜}} + R_{\text{空气}} + R_{\text{干燥剂}}$$
$$= R_{\text{膜}} + R_{\text{e}} \qquad (6.34)$$

联系式（6.33）及式（6.34）即得

$$R_{\text{膜}} = A(C_{\text{w}} - C_{\text{d}})/[(t/m)_{\text{f}} - (t/m)_{\text{w}}] \qquad (6.35)$$

式中，下角 f 及 w 分别表示有膜及无膜的表面。$R_{\text{膜}}$ 的数值大小表示水蒸发阻力的大小，也即表示膜抑制水蒸发的能力强弱。

实验室研究结果表明，如以长链醇作为单分子膜，则链越长抑制水蒸发的能力越强（$R_{\text{膜}}$ 值越大）。某些烷氧基丙醇及丁醇也有相当好的抑制水蒸发的效果[35]。

若先用溶剂溶解成膜物质，然后再展开成单分子膜时，则会发现不同溶液有不同的抑制水蒸发效果（特别在 π 值不是很高时）。例如 $C_{16}H_{33}OH$ 的膜，以正己烷为溶剂铺展开时，在$\pi=25$达因/厘米时，$R_{\text{膜}} \doteq 1.1$秒/厘米；而以煤油为溶剂时，则 $R_{\text{膜}}$ 之值约为0.26秒/厘米；以苯为溶剂时，$R_{\text{膜}}$ 之值约为 0.75秒/厘米。当π在35 达因/厘米以上时，则 $R_{\text{膜}}$值互相接近。由此可见，溶剂的挥发性以及水溶性可能对膜抑制水蒸发的能力有影响。

碳氟链的表面活性物质能在油面上生成单分子膜，亦有抑制油蒸发的作用[36]。其实际意义是很明显的。但目前这类研究工作极少，还有待于进一步开展。

参 考 文 献

[1] H. J. Trurnit, in "Monomolecular Layers", H. Sobotka, ed., American Association for the Advancement of Science, Washington, D. C. (1954).

[2] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917).

[3] N. K. Adam, "The Physics and Chemistry of Surfaces", 3rd ed., Oxford Univ. Press, London (1941).

[4] W. D. Harkins, "The Physical Chemistry of Surface Films", Reinhold, New York (1954).

[5] W. Rabinovitch, R. F. Robertson, S. G. Mason, *Can. J. Chem.*, **38**, 1881 (1960).

[6] G. L. Gaines, Jr., *J. Phys. Chem.*, **65**, 382 (1961).

[7] D. C. Walker, H. E. Ries, Jr., *Nature*, **203**, 292 (1964).

[8] H. E. Ries, Jr., *Nature*, **243**, 14 (1973).

[9] H. -D. Dörfler, W. Rettig, *Colloid Polymer Sci.*, **258**, 415 (1980).

[10] J. A. Bergeron, G. L. Gaines, Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 292 (1967).

[11] C. D. Kinloch, A. I. McMullen, *J. Sci. Instrum.*, **36**, 347 (1959).

[12] A. W. Adamson, "The Physical Chemistry of Surfaces", 3rd ed., chapter 3, John-Wiley & Sons, New York (1976).

[13] R. Aveyard, D. A. Haydon, "An Introduction to The Principles of Surface Chemistry", chapter 3, Cambridge University Press, Cambridgee (1973).

[14] W. D. Harkins, E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **45**, 20 (1941); G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **62**, 536 (1958).

[15] I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, **1**, 756 (1933).

[16] R. Mittelmann, R. C. Palmer, *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 506 (1942).

[17] T. Smith, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 161 (1972).

[18] M. J. Vold, *J. Colloid Sci.*, **7**, 196 (1952).

[19] J. J. Kipling, A. D. Norris, *J. Colloid Sci.*, **8**, 547 (1953).

[20] M. C. Phillips, D. A. Cadenhead, R. J. Good, H. F. King, *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 437 (1971).

[21] H. E. Ries, Jr., W. A. Kimball, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **1**, 75, Butterworth, London (1957); H. E. Ries, Jr., D. C. Walker, *J. Colloid Sci.*, **16**, 361 (1961).

[22] A. W. Adamson, "The Physical Chemistry of Surfaces", 3rd ed., chapter 2, John-Wiley & Sons, New York (1976).

[23] J. T. Davies, *Pro. Roy. Soc. (London)*, **A208**, 224 (1951).

[24] J. T. Davies, E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", chapter 5, 2nd ed., Academic Press, New York (1963).

[25] T. Isemura, in "Colloidal Surfactants", chapter 4, Academic

Press, New York (1963).
[26] R. Buscal, R. H. Ottewill, in "Monolayers", p. 83, E. D. Goddard, ed., ACS, Washington, D. C. (1975).
[27] H. E. Ries, Jr., H. D. Cook, *J. Colloid Sci.*, **9**, 535 (1954).
[28] W. D. Harkins, R. T. Florence, *J. Chem. Phys.*, **6**, 847 (1938).
R. T. Florence, W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **6**, 856 (1938).
[29] 赵国玺，程玉珍，欧进国，田丙申，黄智民，化学学报， **38**, 409 (1980).
[30] J. M. Corkill, J. F. Goodman, S. P. Harrold, J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 247 (1967).
[31] N. K. Adam, *J. Chem. Soc.*, 164 (1933).
[32] E. Stenhagen, in "Determination of Organic Structures by Physical Methods", chapter 8, E. A. Braude, F. C. Nachod, ed., Academic Press, New York (1955).
[33] V. K. La Mer, ed., "Retardation of Evaporation by Monolayers", Academic Press, New York (1962).
[34] R. J. Acher, V. K. La Mer, *J. Phys. Chem.*, **59**, 200 (1955); *Ann. N. Y. Acd. Sci.*, **58**, 807 (1954).
[35] S. S. Latti, S. D. Sansara, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 361 (1970).
[36] H. G. Bryce, in "Fluorine Chemistry", Vol. 5, chapter 4, J. H. Simons, ed., Academic Press, New York (1964).

第七章　润 湿 作 用

自最普遍的意义而言，表面上的一种流体被另一种流体所取代的过程即是润湿。因此，润湿作用必然涉及三相，而至少其中两相为流体。在一般实践中，润湿是指固体表面上的气体被液体取代（有时是一种液被另一种液体所取代）。水或水溶液是特别常见的取代气体的液体。一般即把能增强水或水溶液取代固体表面空气的能力的物质称为润湿剂。润湿作用是一种表面及界面过程，故表面活性剂必然在此过程中有显著作用。

润湿是最常见的现象，也是人类生活与生产中的重要过程。可以毫不夸张地说，若无润湿作用，则人类将难以生存。因为如果没有润湿作用，动、植物的生命活动便无法进行（试设想一下水对土壤及动、植物机体不润湿的后果）。此外，润湿作用还是许多生产过程的基础。例如，机械润滑、注水采油、洗涤、印染、焊接等等，皆与润湿作用有密切关系。

当然，在人类的生活和生产中，也不总是要求润湿，有时倒是需要其反面。例如矿物浮选时就经常要求有用矿物不为水所润湿；防雨布、防水及抗粘涂层等都是要求形成不润湿的表面条件。

那末，液体在什么情况下可以润湿固体？怎样改变液体和固体的润湿性质以适应人们的需要？作为润湿剂的表面活性剂在此起了重要的作用。它一般用量不大，但在许多工业生产中却常常起到画龙点睛的作用。

由于润湿现象是固体表面结构与性质、固-液两相分子间相互作用等微观特性的宏观表现，润湿现象的研究可以为了解固体表面性质提供有用的知识，这使人们增加了对润湿现象进行

理论研究的兴趣。

7.1 润湿过程

润湿过程实际上可分为三类：沾湿，浸湿及铺展。它们各自在不同的实际问题中起作用。下面分别讨论其过程的实质及进行的条件。

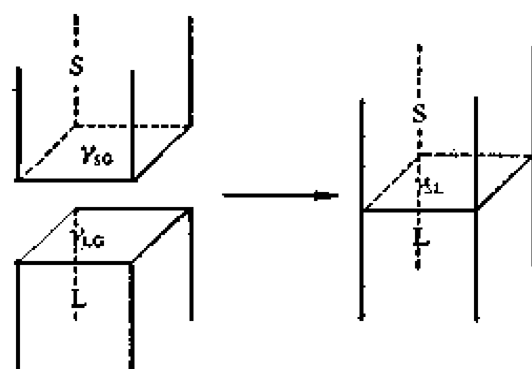


图7.1 沾湿过程
S——固相；L——液相；G——气相。

（1）沾湿 指液体与固体接触、变液/气界面和固/气界面为固/液界面的过程（图7.1）。例如飞机在空中飞行，大气中的水珠（或冰晶）是否会附着于机翼上而有碍飞行？农药喷雾能否有效地附着于植物枝叶上？此皆沾湿过程能否自动进行的问题。

设接触面积为单位值，则此过程中体系自由能降低值（$-\Delta G$）应为

$$-\Delta G=\gamma_{SG}+\gamma_{LG}-\gamma_{SL}=W_a \qquad (7.1)$$

式中，γ_{SG} 为气/固界面自由能，γ_{LG} 为液体表面自由能，γ_{SL} 为固/液界面自由能。W_a 即称为粘附功，它是粘附过程体系对外所能做的最大功，也就是将固/液接触（如图7.1右边那样）自交界处拉开，外界所需做的最小功。显然，此值越大则固/液界面结合越牢。故W_a是固/液界面结合能力及两相分子间相互作用力大小的表征。

若将图7.1所示过程中的固体换成一个具有同样面积的液柱，则可得到另一有用的参数。应用式(7.1)于此过程，则得

$$W_c=\gamma_{LG}+\gamma_{LG}-0=2\gamma_{LG} \qquad (7.2)$$

W_c 称为内聚功。显然，它反映出液体自身间结合的牢固程度，是液体分子间相互作用力大小的表征。

根据热力学第二定律，在恒温、恒压条件下，$W_a \geq 0$的过程为天然过程的方向。此即沾湿发生的条件。

（2）浸湿　指固体浸入液体中的过程。洗衣时把衣服泡在水中即为此种过程。该过程的实质是固/气界面为固/液界面所代替，而液体表面在过程中无变化，如图7.2所示。

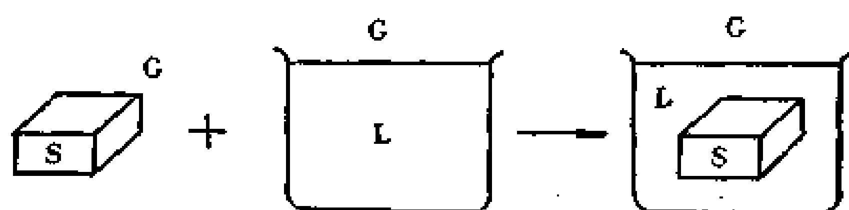


图7.2　浸湿过程

在浸润面积为单位值时，过程的自由能降低为：

$$-\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = W_i \tag{7.3}$$

W_i 称为浸润功，它反映液体在固体表面上取代气体的能力，在铺展作用中它是对抗液体收缩表面的能力（液体表面张力）而产生铺展的力量，故又称为粘附张力，常以A表示。$W_i \geq 0$是恒温恒压下浸湿发生的条件。

（3）铺展　在胶片生产中，将乳剂涂于片基上时，不仅要求乳剂附于其上不脱落，而且希望能自行铺展，成为均匀的薄膜。对于农药喷雾于植物上的要求也是如此，以便覆盖面积最大，达到最好的植物保护效果。铺展过程的实质是在以固/液界面代替固/气界面的同时，液体表面也同时扩展（图7.3）。当铺展面积为单位值时，体系自由能降低为

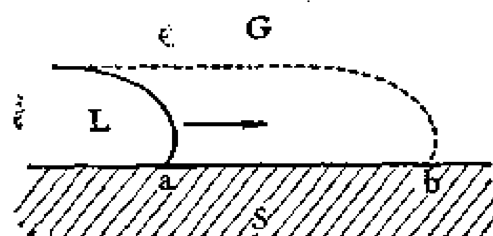


图7.3　液体在固体上的铺展

$$-\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) = S \tag{7.4}$$

S 称为铺展系数。在恒温恒压下，$S \geq 0$ 时，液体可以在固体表

面上自动展开，连续地从固体表面上取代气体。只要用量足够，液体将会自行铺满固体表面。

应用粘附功与内聚功的概念于式（7.4），可得

$$
\begin{aligned}
S &= \gamma_{SG} - \gamma_{SL} + \gamma_{LG} - 2\gamma_{LG} \\
&= W_a - W_c
\end{aligned}
\tag{7.5}
$$

$S \geqslant 0$ 时，则 $W_a \geqslant W_c$。即固-液粘附功大于液体内聚功时，液体可自行铺展于固体表面。

同样，应用粘附张力概念于式(7.4)，则得

$$
S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} = A - \gamma_{LG} \tag{7.6}
$$

$S \geqslant 0$ 时，则 $A \geqslant \gamma_{LG}$。即固-液粘附张力大于液体表面张力即可发生铺展。

综上所述，可以看出：

(1)不论何种润湿，均是界面现象，其过程的实质都是界面性质及界面能量的变化。

(2)三种润湿发生的条件为：

沾湿： $W_a = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \geqslant 0$

浸湿： $W_i = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \geqslant 0$

铺展： $S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \geqslant 0$

对于同一体系，$W_a > W_i > S$。显然，若 $S \geqslant 0$，则 $W_a > W_i > 0$，亦即铺展的标准是润湿的最高标准，能铺展则必能沾湿、浸湿。反之，则不然。因而常以铺展系数为体系润湿性的指标。

(3)固/气与固/液界面能对体系的三种润湿过程的贡献是一致的，都是以粘附张力A 的形式起作用：即 γ_{SG} 越大，γ_{SL} 越小，($\gamma_{SG} - \gamma_{SL}$) 值就越大，则越有利于润湿。液体表面张力对三种过程的贡献各不相同。对于沾湿，γ_{LG} 大有利；对于铺展，γ_{LG} 小有利；而对于浸湿，则 γ_{LG} 大小与之全无关系。

原则上说，所涉及的润湿类型确定以后，根据有关界面能的数值，即可判断润湿能否进行，再通过改变相应的界面能的办法即可达到所需的润湿效果。但实际上却并非如此简单。尚且不论随

心所欲地改变各种界面能值并非易事，就是有关各界面能值也不是求之即得的。在三种界面中，只有 γ_{LG} 可以方便地测定，这样，应用上述判据实际上是困难的。然而，对于在固体表面存在接触角的情况，一百多年前，就已经找出了接触角与有关界面张力之间的关系，可作为研究润湿现象的方便途经。

7.2 接触角与润湿方程

将液体滴于固体表面，液体或展开而复盖于固体表面（铺展），或形成一液滴停留于固体表面（如图 7.4 所示）。在固、液、气三相交界处，自固/液界面经过液体内部到气/液界面的夹角叫做**接触角**，以 θ 表示。平衡接触角与固/气、固/液、液/气界面自由能之间有如下关系：

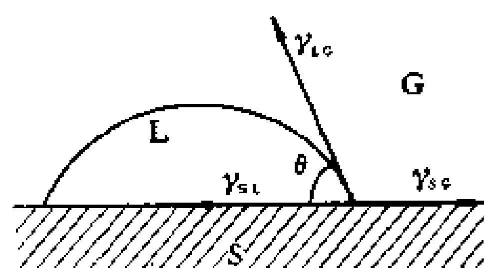


图7.4 液滴的接触角

$$\gamma_{SG}-\gamma_{SL}=\gamma_{LG}\cos\theta \quad (7.7)$$

此式最早是 T.Young 在 1805 年提出的，习惯上称为杨氏方程。它是润湿的基本公式，亦称为润湿方程，可以看作是三相交界处三个界面张力平衡的结果。

此关系适用于平的、均匀的、固液间无其它作用的理想平衡体系。由于固体界面的不流动性，γ_{SL} 及 γ_{SG} 的张力性质不易了解，尽管用力学方法导出的杨氏方程，其原则与结果皆是正确的。由于这一缺欠，后来人们又用多种热力学方法导出润湿方程，结果相同。下面介绍其中的一种。

设固体表面之液滴在平衡条件下扩大固/液界面面积 dA，则液/气界面增值为 $dA\cdot\cos(\theta-d\theta)$（见图 7.5），体系自由能变化为

$$\Delta G=\gamma_{SG}dA-\gamma_{SL}dA-\gamma_{LG}dA\cdot\cos\theta$$

($d\theta \ll \theta$，可以略去）由于是在平衡条件下的变化，故 $\Delta G=0$，于是：

$$\gamma_{SG}dA-\gamma_{SL}dA-\gamma_{LG}dA\cdot\cos\theta=0$$

$$\gamma_{SG}-\gamma_{SL}=\gamma_{LG}\cos\theta$$

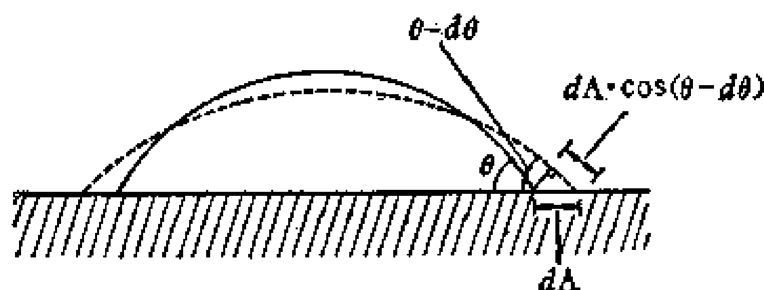


图7.5 接触角

将润湿方程用于式 (7.1)、(7.3)、(7.4)，可得如下结果

$$W_a=\gamma_{SG}+\gamma_{LG}-\gamma_{SL}=\gamma_{LG}(1+\cos\theta) \qquad (7.8)$$

$$A=\gamma_{SG}-\gamma_{SL}=\gamma_{LG}\cos\theta \qquad (7.9)$$

$$S=\gamma_{SG}-\gamma_{LG}-\gamma_{SL}=\gamma_{LG}(\cos\theta-1) \qquad (7.10)$$

因此原则上说，测定了液体表面张力和接触角，即可得到粘附功、粘附张力及铺展系数的数值，从而解决了应用各种润湿条件的困难。从式 (7.8)、(7.9)、(7.10) 不难看出，接触角的大小是很好的润湿标准。显然，接触角越小则润湿性能越好。

在判断各种类型的润湿能否进行时，它与上节得出的以能量变化为基础的判据间有如下关系：

	能量判据	接触角判据
沾湿	$W_a=\gamma_{LG}(1+\cos\theta)\geqslant 0$	$\theta\leqslant 180°$
浸湿	$A=\gamma_{LG}\cos\theta\geqslant 0$	$\theta\leqslant 90°$
铺展	$S=\gamma_{LG}(\cos\theta-1)\geqslant 0$	$\theta\leqslant 0$（或不存在）

在以接触角表示润湿性时，习惯上可将 $\theta=90°$ 定为润湿与否的标准：$\theta>90°$ 叫做不润湿；$\theta<90°$ 则叫做润湿，θ 越小润湿性能越好；平衡接触角 $\theta=0$ 或不存在，则叫做铺展。

7.3 接触角的测定及其影响因素

测定接触角的方法有多种，可按其直接测定的物理量将其分为三类，即角度、长度和重量测量法。

（1）角度测量法　这是应用最广的一类方法。其原则是观测液滴或气泡的外形（图7.6），并在三相交界处作切线，再用量角器直接量出接触角。为便于观察及作切线，可投影于放大屏上或摄影放大，或用低倍显微镜直接观察，用量角器（置于显微镜目镜内，或安装于镜筒上，使量角指针随目镜转动）量出接触角[1]。

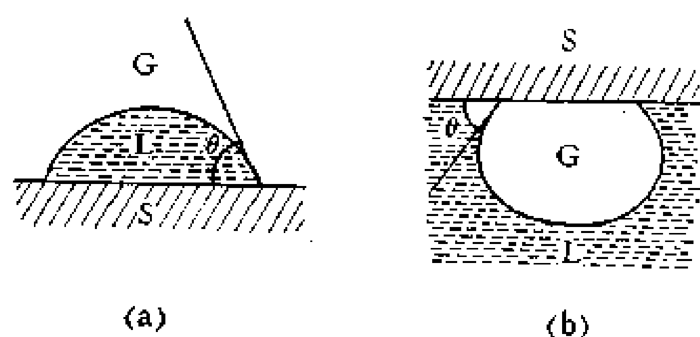


图7.6　液滴与气泡在固体上的外形
(a)停滴　(b)气泡

作切线测量的方法，虽然直接而且方便，但切线往往难于作得准确，一般误差较大。斜板法[2]可以有适当的改正。其原理是不论固体板与液面成何种角度插入液体中，只有在板面与液面交角恰为接触角时，液面才一直平伸至三相交界处，不出现弯曲，如图 7.7(b) 所示；否则，液面将出现图 7.7(a)、(c) 中显示的弯曲现象。因此，改变板的插入角度直至液面在三相交界处没有弯曲，此时板面与液

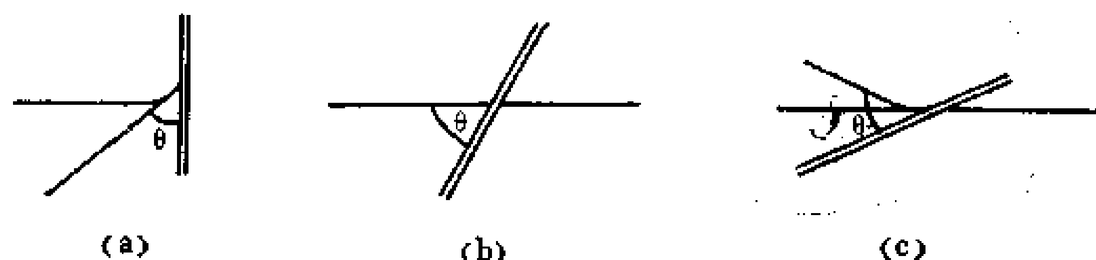


图7.7　插板在液面的接触角

面之夹角即接触角。斜板法避免了作切线的困难，提高了测量精度，但突出的缺点是液体用量较多，这是常常不易满足的。

还有一种利用反射光的方法[3]。原理是：利用一个点光源照射到小液滴上，就在光源处观察液滴的反射光。只有在入射光与液面垂直时，在光源处才能看到反射光。以液滴为中心，使光源作向上的圆周运动，只有在光源对固体平面的入射角等于接触角时，才会看见反射光。入射角小于此值时，往光源处观察液滴呈现黑暗；增大入射角，直至突现明亮，此时之入射角即液滴在固体上的接触角（图7.8）。这个方法避免了作切线的困难，有较好的测量精度，但只能测小于 90° 的接触角，而且必需在暗室中观察。

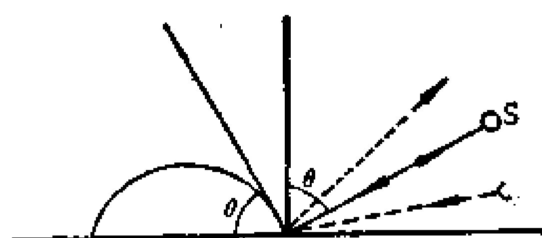


图7.8　光反射法测接触角
（S——光源）

（2）长度测量法　为避免作切线的困难，发展了通过长度测量再计算出接触角的间接方法。具体作法又有多种。

A．在一光滑均匀的水平固体表面上放一小液滴，测量其高度h与底宽$2r$（图7.9），根据

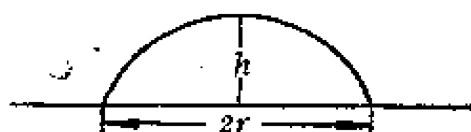


图7.9　液滴外形

$$\sin\theta=2hr/(h^2+r^2) \tag{7.11a}$$

或

$$\tan\frac{\theta}{2}=h/r \tag{7.11b}$$

计算出θ（假设无重力影响，试导出式7.11a及式7.11b）。此法的前提是液滴为球形的一部分。因此只有在液滴很小（一般体积为10^{-4}毫升）、重力作用可以忽略不计时，才能适用。

B．将液滴滴于水平的固体表面，若不铺展则形成一液滴。不断增加液量，滴的高度就增加，直至一最大值，再加入液体则

只增大液滴直径而不会增加高度。液滴最大高度与铺展系数之间有一定的关系[4]。图7.10示出液滴的外形。设平衡时此液滴的半径为r，设此液滴与固体表面交界的圆半径稍扩大了Δr，则液滴高度下降Δh。由于固/液界面扩大了$2\pi r\Delta r$，故体系的表面自由能增加了

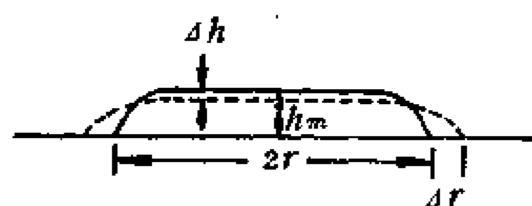


图7.10　液滴有最大高度时的外形

$2\pi r\Delta r(\gamma_{SL}+\gamma_{LG}-\gamma_{SG})$；由于滴高下降，液滴的位能降低了$\frac{1}{2}\rho gV\Delta h$（$\rho$及$V$分别为液体的密度和体积）。此二能量变化应相等，即

$$2\pi r\Delta r(\gamma_{SL}+\gamma_{LG}-\gamma_{SG})=\frac{1}{2}\rho gV\Delta h$$

若假设液滴在固体表面上的形状是圆柱体（即忽略边缘效应，在$r\gg h_m$的情形是合理的），于是在变化时有$2\pi r\Delta rh_m=\pi r^2\Delta h$的关系。将此关系代入上式，即得

$$\gamma_{SL}+\gamma_{LG}-\gamma_{SG}=\frac{1}{2}\rho gh_m^2$$

亦即

$$\gamma_{SG}-\gamma_{SL}-\gamma_{LG}=S=-\frac{1}{2}\rho gh_m^2 \qquad (7.12)$$

利用此关系，即可在实验中方便地测得铺展系数（但仅限于接触角>0的情况）。

联系式（7.10）及式（7.12），即得下列关系：

$$1-\cos\theta=\rho gh_m^2/2\gamma_L \qquad (7.13)$$

$$\cos\theta=1-\rho gh_m^2/2\gamma_L \qquad (7.14)$$

γ_L为液体的表面张力（即γ_{LG}），h_m为最大滴高，g为重力加速度常数。故在已知ρ、γ_L的前提下，测出h_m即可计算出θ值。

但需注意，此式只在液滴半径比 h_m 大很多，并达到平衡后才能应用。

C．若将一表面光滑均匀的固体薄片垂直插入液体中，液体沿片面上升的高度 h 与接触角 θ 之间有如下关系（参看图7.11）：

$$\sin\theta = 1 - \rho g h^2 / 2\gamma_L \tag{7.15}$$

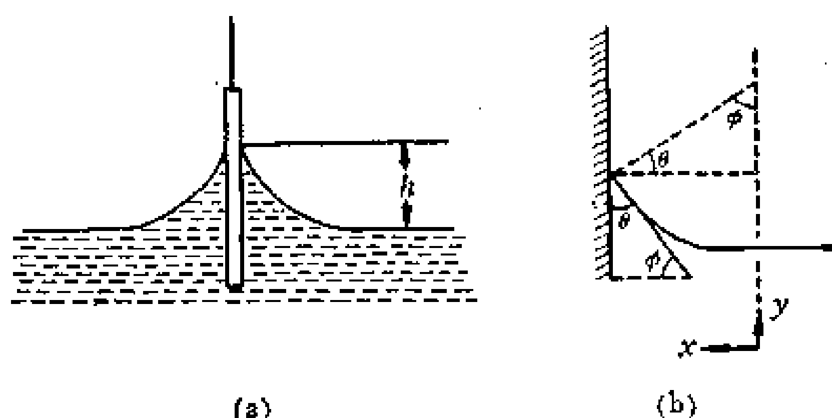


图7.11 (a)吊片插入液中之侧影；(b)液体与固体表面接触情况。

此关系可作如下推导：曲面上一点的内外压差关系（Laplace 公式，参看第一章）为

$$\rho g h = \gamma_L \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]$$

据曲面解析几何原理，曲率 $1/R_1$ 及 $1/R_2$ 分别为 $y''/(1+y'^2)^{3/2}$ 及 $y'/x(1+y'^2)^{1/2}$，y' 及 y'' 分别相应为 y 对 x 的第一及第二级微商（dy/dx 及 d^2y/dx^2）[5]。对于图7.11所示情形，$1/R_2=0$，y 即 h，故得

$$\frac{\rho g y}{\gamma_L} = \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}}$$

令 $p=y'$，则得

$$y'' = \left(\frac{dy}{dx}\right) d\left(\frac{dy}{dx}\right) \Big/ dy = \frac{p\,dp}{dy}$$

于是

$$\rho g y/\gamma_L=(p dp/dy)/(1+p^2)^{3/2}$$

$$2y/a^2=(p dp/dy)/(1+p^2)^{3/2}$$

$a^2=2\gamma_L/\rho g$，a 即毛细常数。上式可化为

$$2y dy/a^2=\frac{1}{2}(1+p^2)^{-3/2}d(1+p^2)$$

即

$$dy^2/a^2=-d(1+p^2)^{-1/2}$$

积分（θ、ϕ 等量参看图 7.11）

$$\left|\left(\frac{y}{a}\right)^2\right|_0^h=-\left|\frac{1}{\sqrt{1+\tan^2\phi}}\right|_0^\phi=-\left|\frac{1}{\sec\phi}\right|_0^\phi=-|\cos\phi|_0^\phi$$

（因 $p=dy/dx=\tan\phi$）即得

$$(h/a)^2=1-\cos\phi=1-\sin\theta$$

由此即得式（7.15）

$$\sin\theta=1-\rho g h^2/2\gamma_L$$

因此，在已知 ρ 及 γ_L 的条件下，只要测定出 h 值就可算出 θ 值[6]。

（3）重量测量法　利用吊片法测液体表面张力的方法也可测出液体对固体（吊片）的接触角。作为测定表面张力的方法，我们要求吊片能为液体很好润湿，以保证 $\theta=0$，$\cos\theta=1$。而为了测定接触角，则把试样固体做成吊片，插入待测液中，这时作用于固体吊片的液体表面张力（总力）为

$$f=\gamma_L\cos\theta\cdot P \tag{7.16}$$

式中，f 为吊片所受之力，P 为吊片周长，γ_L 为液体表面张力。在已知 γ_L 及 P 的情况下，应用适当装置测出吊片所受力 f，即可算出 θ。自7.2节的讨论可知，$\gamma_L\cos\theta$ 即粘附张力 A。故自式(7.16)可得

$$A=f/P$$

由此式可直接测出粘附张力，应用此法的测量装置一般叫做润湿

天平[7]。

以上介绍了一些常用的测定接触角的方法。方法并不复杂，但在实验中却常常难于得到准确一致的结果。曾有许多人测定过水在金上的接触角，结果分布在0°到86°的大范围内，相差很大，以致关于水对金的润湿性众说纷纭莫衷一是。问题不在测量技术的准确性，主要是由于接触角这个量受到许多不易控制因素的影响。

接触角滞后

无论用何种方法测量接触角时，都面临测量条件这一共同问题，即或者在固/液界面扩展（取代固/气界面）后测量，或者在固/液界面缩小（被固/气界面取代）后测量。所得测量结果，前者叫前进角，以 θ_A 表示；后者叫后退角，以 θ_R 表示。前进角与后退角的数值往往不等，$\theta_A>\theta_R$；两者的差值（$\theta_A-\theta_R$）叫做接触角滞后。

Harkins 自其精心设计精确测量的实验[8]得出结论：接触角滞后是由于样品制备不当和测定技术不佳造成的。他测定了水在石墨等表面上的接触角，结果是前进角与后退角完全一致。表7.1列出其测定结果。这个结果说明：在平的、干净的、均匀的、不变形的理想固体表面上，液体所形成的平衡接触角只有一个定值。但是，这种情况在实践中是很少见的。也就是说，接触角滞后现象在实践中经常出现。

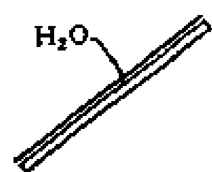
表7.1 水在固体表面上的接触角

固　体	θ_{H_2O}
石　墨	85.7°
滑　石	87.8°
辉 钼 矿	84.2°
石　蜡	108—111°*

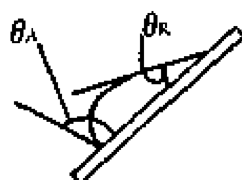
* 不同数值是对不同质量石蜡测定的结果。

造成接触角滞后的主要因素是表面不平和表面不均匀（包括

表面污染）。用一个简单的例子可以说明。水滴在玻璃上，如果玻璃非常干净，水将自由展开，接触角为零；若将玻璃板倾斜，水会顺流而下（见图 7.12a）。若玻璃表面附有灰尘及其它污物，变得既不平滑、又不均匀，水滴在倾斜玻璃上将变得如图 7.12(b) 那样，出现前进角与后退角不等的现象。这种现象在雨滴射在玻璃窗上或塑料雨衣上时很容易看到。



(a)



(b)

图7.12 玻璃表面上的水滴

表7.2 几种液体在石蜡表面上的接触角滞后

液体	接触角滞后，$\theta_A-\theta_R$			
	平滑表面	$\phi=30°$	$\phi=45°$	$\phi=60°$(＊)
水	11°	30°	48°	64°
3*M* $CaCl_2$	10°	24°	34°	49°
甘油	7°	23°	44°	77°
乙二醇	7°	28°	54°	103°
甲基溶纤剂	20°	64°	82°	93°

（＊） ϕ 的意义如下图（图7.13）所示。

表 7.2 的结果说明：表面越不平（起伏角度越大），则接触角滞后越严重。

表面不平不仅影响接触角滞后，也影响接触角的数值。Wenzel 指出，在一给定的几何面粗化以后，必具有较大的真实表面积。设真实面积与表观



图7.13 不平的固体表面

面积之比用 r 表示（r 称为粗糙因子）。显然，r 越大表面越不平。在把润湿方程应用于这样的体系时，应加粗度校正，即

$$r(\gamma_{SG}-\gamma_{SL})=\gamma_{LG}\cos\theta'$$

θ' 为在粗表面上的表观接触角。与平滑表面的情况相比，可以得到

$$r=\cos\theta'/\cos\theta \tag{7.17}$$

此式叫做 Wentzel 方程，是比较公认的接触角与表面粗度的关系。公式表明，粗表面的 $\cos\theta'$ 的绝对值总是比平滑表面的大。这就是说，当 θ 大于 90° 时表面粗化将使接触角变大，而 θ 小于 90° 时表面粗化将使接触角变小。因此，应用吊片法测定液体表面张力时，为保证吊片与试液润湿良好，常把吊片表面打毛，使其表面粗化。

表面不均一亦是造成接触角滞后的一个重要因素。若表面由与液体亲合力不同的两部分组成，前进角一般反映与液体亲合力弱的那部分固体表面的性质，而后退角则反映与液体亲合力强的那部分固体表面的性质。图 7.14 是水在 TiO_2 与氯化十八烷基三甲基铵单层（在玻璃上）混合表面上的接触角。其中 TiO_2 亲水性强，十八烷基三甲基铵单层亲水性弱。图中曲线表明，甚至在 TiO_2 覆盖面较大时前进角下降仍很少，还是反映十八烷基三甲基铵单层的润湿性质。

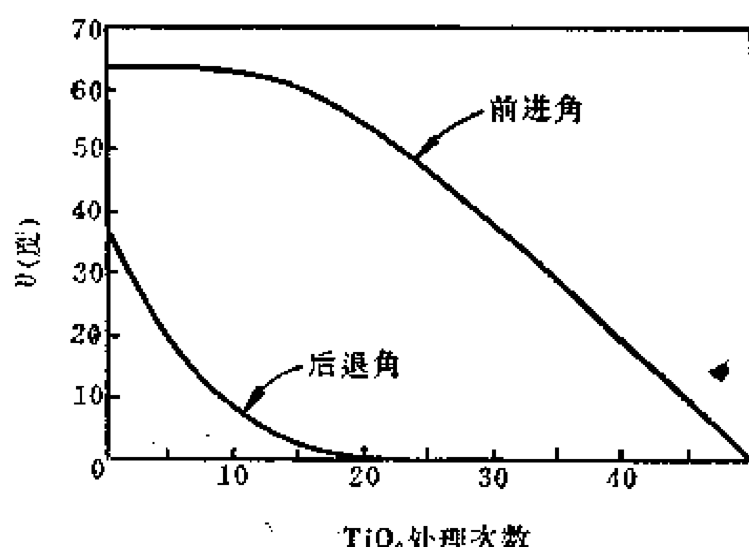


图7.14 水在 $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3$ 单层与 TiO_2 混合表面上的接触角[8]

此外，表面不流动性也可能是引起滞后的一种因素。例如，次甲基碘（CH_2I_2）在洋菜水凝胶上有相当大的接触角滞后（66°及 30°）[10]，而且不能简单地用表面粗糙或不均匀来解释（因为很难说这种凝胶的表面粗糙或不均匀）。如果从表面的不流动性来考虑，并且假设形成接触角的三相交界线移动时会带动基底，则前进角将因交界线移动要克服不流动的障碍而大于后退角。

固体表面和液体表面皆易发生吸附作用，导致表面污染，从而易使接触角发生显著改变。表 7.3 列出，由于气相成分变化引起水在金表面上接触角的变化。空气造成的污染尚且如此严重，那末在测定中诸如仪器不干净，或用手指触及试样等的后果就可想而知了。

表7.3　25℃时在各种大气中水在金上的接触角

大　　气	θ_A	θ_R
水蒸气	7±1°	0°
水蒸气+纯净空气	6±1°	0°
水蒸气+苯蒸气	84±2°	82°
水蒸气+纯净空气+苯蒸气	86±1°	83±1°
水蒸气+实验室空气	65°	30°
水蒸气+室外空气	13°	0°

从润湿方程来看，界面吸附对接触角的影响是很显然的。界面吸附必然使该界面自由能降低，从而改变了三相交界处的平衡关系，接触角相应随之改变。由于固/液、固/气及液/气三个界面都可能被污染（发生吸附），被吸附物质在固液接触过程中还可能发生转移，所以对接触角的影响错综复杂。必须特别指出的是，在接触角的测定与润湿现象的研究中，对于污染问题应加倍留意，既要防止不应有的污染，又要注意模拟实际体系的真实性，否则皆不可能得到正确的结果。

以上是影响接触角测定的主要因素，温度变化和平衡时间等

其它条件也有影响，但在一般体系中不太重要。表 7.4 列出一些体系的接触角的温度系数（$d\theta/dt$）值。大致说来，对于一般体系，在室温附近的温度系数为 0—0.2°/℃。故对于一般研究，温度变化一、两度，对接触角的影响可以忽略不计。至于平衡时间问题，一般在液体粘度较低的情况下，达到平衡较快；只是在液体粘度较大时，应该考虑有足够的平衡时间。自表7.4 的数据可以看出，对于同一种体系，在不同的实验室可以得出差别相当大的结果，由此可见接触角测量的复杂性。

表7.4　接触角的温度系数（20—25℃）

固　体	液　体	θ（度）	$d\theta/dt$
聚乙烯	水	103	−0.01[11]
		96	−0.11[12]
聚四氟乙烯共六氟丙烯	水	108	−0.05[12]
聚四氟乙烯共六氟丙烯	甲酰胺	92	−0.06[12]
聚乙烯	甲酰胺	75	−0.01[12]
聚四氟乙烯	正辛烷	30	−0.12[13]
聚四氟乙烯	正壬烷	32	−0.12[13]
		40	−0.11[14]

7.4　固体表面的润湿性质

从润湿方程来看，表面能高的固体比表面能低的固体更易被液体所润湿。但是，固体表面能的测定比较困难，只能知道一个大概范围。一般液体的表面张力都在 100 达因/厘米以下。以此为界，有机固体与无机固体也大致分属两个区域。后者如常见的金属及其氧化物、硫化物、无机盐等，其表面被称为高能表面。通常硬度大、熔点高的固体表面能也较高。它们与一般液体接触

后，体系表面能将有较大的降低，应为一般液体所润湿。而通常固体有机物及高聚物的表面能则与一般液体不相上下，被称为低能表面。其润湿性质随固、液两相成分与性质的不同而有很大变化。

1. 低能表面的润湿性质[15]

几十年来，随着高聚物的广泛应用，对低能表面的润湿性也进行了许多研究。Zisman 等人发现，同系物液体在同一固体上的接触角随液体表面张力降低而变小。以 $\cos\theta$ 对液体表面张力作图，可得一直线，将直线延长至 $\cos\theta=1$ 之处，相应的表面张力（γ_L）值叫做此固体的润湿临界表面张力，以 γ_C 表示（图 7.15）。它的意义是：在该液体同系物中，凡表面张力大于 γ_C 者，皆不能在此固体表面上自行铺展，而只有表面张力小于 γ_C 者才能自行铺展。如果用非同系物的液体，$\cos\theta$ 对 γ_C 的图通常也呈一直线或一窄带（图 7.15 中的阴影部分）。将此窄带延至 $\cos\theta=1$ 处，相应的 γ_L 的下限即为 γ_C，表示固体润湿性质的经验参数。γ_C 值越低，能在此固体表面上铺展的液体越少，其润湿性质越差。

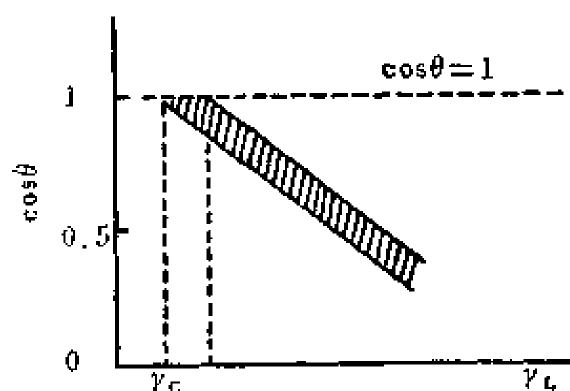


图7.15 固体的润湿临界表面张力

曾经测定了各种低能表面的 γ_C 值。列于表7.5中的数据，是一些常见高聚物、有机物固体和一些表面活性物质在金属(如铂)或玻璃表面形成的单分子膜上的临界表面张力值。从这些结果可以看出以下一些规律：

(1)高分子固体的润湿性质与其分子的元素组成有关。在碳氢链中加入其它杂原子，高聚物的润湿性能明显改变。氟原子的

表7.5　一些高分子固体、有机固体及单分子层的γ_c

固体表面	γ_c（达因/厘米）	固体表面	γ_c（达因/厘米）
高分子固体		**有机固体**	
聚四氟乙烯	18	石蜡	26
聚三氟乙烯	22	正三十六烷	22
聚二（偏）氟乙烯	25	季戊四醇四硝酸酯	40
聚一氟乙烯	28	**单分子层**	
聚三氟氯乙烯	31	全氟月桂酸	6
聚乙烯	31	全氟丁酸	9.2
聚苯乙烯	33	十八胺	22
聚乙烯醇	37	α-戊基十四酸	26
聚甲基丙烯酸甲酯	39	苯甲酸	53
聚氯乙烯	39	α-萘甲酸	58
聚酯	43	硬脂酸	24
尼龙66	46		

加入使润湿性降低，γ_c 变小；而其它原子的加入则使之升高，它们增进润湿性的能力有如下次序：

$$F<H<Cl<Br<I<O<N$$

同一元素的原子取代越多，则效果也越明显。图7.16是γ_c对F和Cl取代H的百分数的图。含F量每增加25%，γ_c大约降低3.3达因/厘米。Cl的作用是使γ_c上升，上升值与取代百分数不成直线关系；

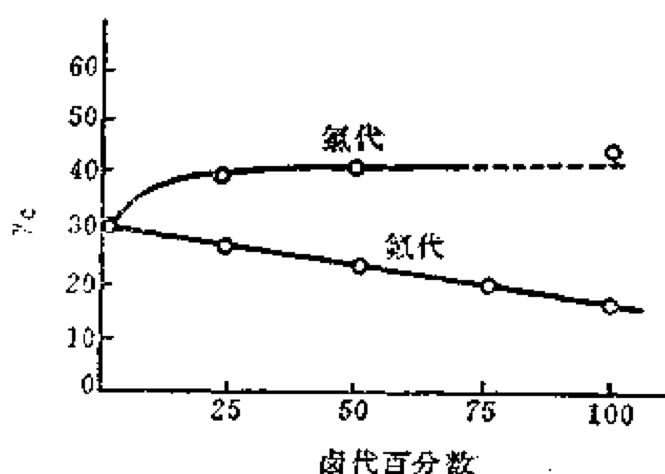


图7.16　卤代百分数对聚乙烯型表面润湿性的影响(20℃)

（2）附有表面活性物质单分子层的玻璃或金属的表面显示低能表

面的性质，说明决定固体润湿性质的是表面层原子或原子团的性质及排列情况，而与内部结构无关。表 7.6 列举了几种表面结构不同的低能表面的γ_c数据。从这些数据可以看出，一定的表面基团结构相应于一定的 γ_c 值。

表7.6　表面结构与γ_c的关系

表面结构	γ_c (达因/厘米)	表面结构	γ_c (达因/厘米)
碳氟表面		碳氢表面	
$-CF_3$	6	$-CH_3$ (晶体)	22
$-CF_2H$	15	$-CH_3$ (单层)	24
$-CF_3$和$-CF_2$	17	$-CH_2-$	31
$-CF_2-$	18	$-CH_2-$和$\ddot{=}CH\ddot{=}$	33
$-CH_2-CF_3$	20	$\ddot{=}CH\ddot{=}$ (苯环边)	35
$-CF_2-CHF-$	22	硝化碳氢表面	
$-CF_2-CH_2-$	25	$-CH_2ONO_2$ (110面)	40
$-CFH-CH_2-$	28	$-C(NO_2)_3$ (单层)	42
碳氯表面		$-CH_2NHNO_2$ (晶)	44
$-CClH-CH_2-$	39	$-CH_2ONO_2$ (101 面)	45
$-CCl_2-CH_2-$	40		
$=CCl_2$	43		

2. 高能表面上的自憎现象[15]

高能表面应为一般液体所铺展，将水、煤油等液体滴在干净的玻璃、金属表面上时，情况确实如此。但也有一些有机液体，其表面张力虽不高，在金属以及玻璃等高能表面上却不展开，表 7.7 中给出一些这样的例子。

出现这种情况的原因，是这些有机液体分子在高能表面上发生吸附，形成碳氢基朝向空气的定向排列吸附膜。这样，原高能表面实际上成为低能表面，其临界表面张力比液体的表面张力还低，以致这种液体不能在其自身的吸附膜上铺展，故称这种现象为自憎。

表7.7　一些自憎液体在高能表面上的接触角

液　体	γ_L (达因/厘米)	20℃时的接触角(度)			
		钢　上	白金上	石英上	α-氧化铝上
辛醇-1	27.8	35	42	42	43
辛醇-2	26.7	14	29	30	26
2-乙基己醇-1	26.7	<5	20	26	19
2-丁基戊醇-1	26.1	—	7	20	7
正辛酸	29.2	34	42	32	43
2-乙基己酸	27.8	<5	11	7	12
磷酸三邻甲酚酯	40.9	—	7	14	13
磷酸三邻氯苯酯	45.8	—	7	19	21

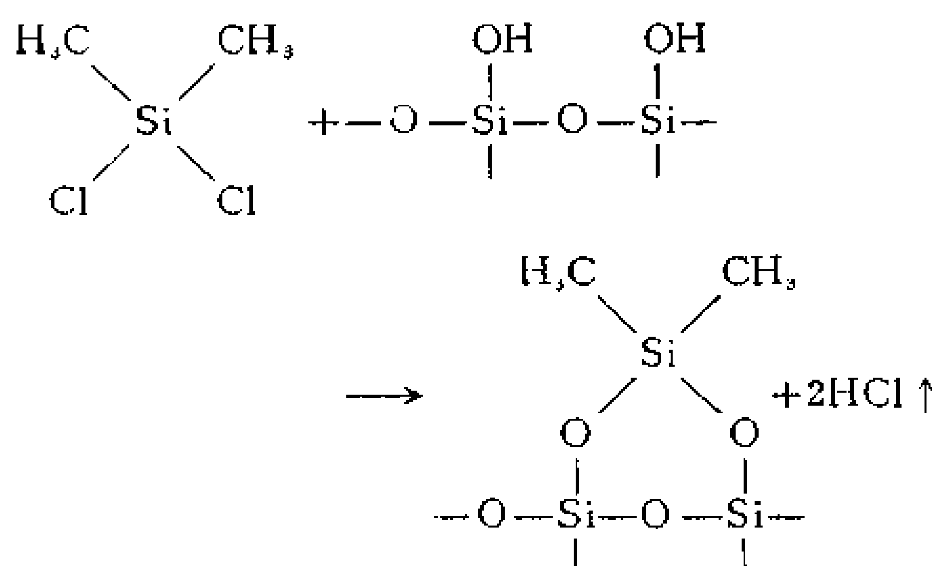
综上所述，我们得出一个总的概念，即固体的润湿性质取决于构成表面最外层的原子团的性质和排列情况。各种固体表面的组成可以分为几大类，它们的可湿性按下面次序增强：碳氟化合物<碳氢化合物<含其它杂原子的有机物<金属等无机物。

7.5　表面活性剂的润湿作用

应用表面活性剂是改变固-液体系润湿性质，以满足实际需要的主要手段。它主要起两方面的作用。

(1)表面活性剂在固体表面的吸附　表面活性剂的两亲分子吸附于固体表面，形成定向排列的吸附层，降低界面自由能，从而有效地改变固体表面的润湿性质。这一方法经常应用于高能表面，以达到防水、抗粘等目的。这时，表面活性剂两亲分子以其极性基朝向固体，非极性基朝向气相，带有吸附层的固体表面裸露出的是碳氢等基团，具有低能表面的特性。这种表面活性剂的吸附作用可以是物理吸附，也可以是化学吸附。前述的转移到固体表面的单分子层即为前例，后者如矿物浮选中用"黄药"(黄原酸盐、如 ROCSSNa) 浮选方铅矿，这时黄药在方铅矿表面发生化学吸附，生成黄原酸铅，酸基与固体表面的金属联结，碳

氢尾巴向外，使润湿性大大降低，易于附着气泡而浮起。这种吸附作用可以通过溶液吸附转移单分子层、气相吸附以及自憎液体回缩等办法实现。能降低高能表面润湿性的表面活性物质很多，常见的有：重金属皂类、高级脂肪酸、有机胺盐、有机硅化合物，氟表面活性剂等。其中，硅化合物和氟化合物效果更好，是良好的防水、抗粘材料（全氟材料更有防油的效用）。可以采取某些手段使这些化合物与固体表面通过化学键结合，得到牢固的分子层。例如，以二氯二甲基硅烷处理玻璃，即发生下列表面反应：



这使表面高度憎水化，憎水层也非常稳定。

表面活性物质在固体表面上的吸附，主要发生在高能表面，这从能量观点是显而易见的。一般的表面活性剂在低能表面上没有明显的吸附作用，但氟表面活性剂可吸附于聚乙烯等低能表面，使其临界表面张力进一步降低，这也是同样符合能量降低原则的。

表面活性物质在高能表面的吸附是变高能表面为低能表面的有效方法。低能表面能否变为高能表面呢？关键在于改变固体的表面结构。有人发现，将聚乙烯、聚四氟乙烯、石蜡等典型的低能表面固体浸在氢氧化铁等金属氧化物的水溶胶中，经过一定时间，水合金属氧化物在低能表面上即发生相当牢固的粘附；干燥

后，可使表面润湿性质发生永久性改变。例如聚四氟乙烯表面在 Fe(Ⅲ) 浓度为 $3.7\times10^{-2}M$ 的溶胶中浸泡 16 分钟后，θ_A 由 $105\pm2°$ 变为 $54\pm2°$，θ_R 由 $101\pm3°$ 变为零。这是很有意思的结果。

（2）提高液体的润湿能力　在水与低能固体表面组成的体系中，由于水的表面张力比固体临界表面张力高，不能铺展。为改善体系的润湿性质，常在水中加入一些表面活性剂——润湿剂，使水能很好润湿固体。润湿效率的高低常以其在某一选作标准的低能表面上发生铺展所需的最低浓度来衡量。作用的实质是降低液相的表面张力，使之小于固体的 γ_c 而满足铺展发生的条件。因此，降低水的表面张力最强的表面活性剂也具有最好的润湿作用。

但应注意，具有高表面能的固体，容易吸附与其表面电性相反的表面活性离子，形成亲油基朝向水中的定向单分子层，变成一低能表面，反而不易润湿。一般在水中的高能表面皆带有负电荷，故表面活性阳离子极易在其上吸附（离子交换）而形成上述低能表面。因此，阳离子表面活性剂在实际中很少作为润湿剂应用（读者在实验室中当会发现，盛过阳离子表面活性剂溶液的玻璃器皿，用清水洗涤时，水就不能很好地润湿玻璃）。由此可见，一表面活性剂溶液的表面张力值低于固体的 γ_c 并不一定能在其上完全润湿。此种情况在低能表面上也会见到：自氟表面活性剂溶液在聚乙烯表面上的润湿性能，得出其 γ_c 为 20 达因/厘米，而不是通常的数值 31 达因/厘米；这是由于氟表面活性剂吸附于聚乙烯表面而使其表面能降低之故[16]。

7.6　胶片涂布过程的润湿与铺展

感光胶片生产要求将乳剂在一定的涂布速度下，以一定的厚度均匀地涂布于片基上。不加表面活性剂的照相乳剂不能适应这个要求。三十年代以来，胶片生产就应用表面活性剂改善润湿、

铺展性能。至今，表面活性剂仍然是乳剂中的重要助剂。

在乳剂涂布过程中，润湿与铺展问题比前面讨论的要复杂得多。它不仅有液体对固体的润湿铺展问题，还有液体在液体上的铺展问题。作为固体表面的，不仅有高能表面——金属，而且有低能表面——片基，更有半固体的胶冻——明胶凝胶。固、液两相都具有复杂的化学成分，而且相与相间可能有物理化学的相互作用。整个体系又是处于运动之中，而不是平衡、静止的。这种体系的研究，从实验方法到理论归纳，都有待于进一步发展。

1. 明胶凝胶的润湿性质

明胶是水溶性的天然高聚物，具有一定的表面活性。一种明胶水溶液（6%）的表面张力为47达因/厘米（40℃）。明胶水溶液涂布于胶片片基上，经冷凝或干燥，可得凝胶或干胶涂层，其表面具有相当强的憎水性。表7.8列出的数据可以充分说明这一点（石蜡的数据也列出，以资比较）。经测定，明胶涂层的临界表面张力为30—32达因/厘米。

表7.8 水在明胶涂层上的接触角

明胶涂层	接触角
14%明胶凝胶	116—129°
10%明胶凝胶	109°
6%明胶干胶	97°
（石蜡）	（105—110°）

这些结果说明，明胶涂层表面具有与石蜡类似的憎水性，也应属于低能表面的范畴。据认为，这是由于明胶作为一种高分子表面活性物质在表面上定向的结果：非极性基团朝向空气而裸露于表面，因而具有低能表面之特性。此外，明胶水溶液的表面张力比其涂层的γ_c要大十几个达因/厘米，故明胶溶液不能在其涂层上自行铺展，此即胶片生产中出现润湿问题的原因，由此亦可知添加表面活性剂的必要性。

2. 乳剂与隔层的“向上”和“向下”润湿性

“向上”润湿性是指基底被涂布液润湿的难易程度，而“向下”润湿性则指涂布液润湿基底的能力。感光胶片一般要涂多层，对于中间层次的涂布液，既要求它在涂布时能很好润湿基底，又要求它所形成的涂层易为上一层涂布液所润湿，也就是说，既要求它有良好的“向下”润湿性，又要求它有良好的“向上”润湿性。表面活性剂对两者都有影响，但影响不一定相同。例如，十二烷基硫酸钠能使涂布液有良好的“向下”润湿性；但这种涂布液的涂层的“向上”润湿性却不好，造成上一层涂布的困难。

实验表明，涂布液的表面张力是决定其“向下”润湿性的重要因素，表面活性剂的“向下”润湿作用也就取决于它降低涂布液表面张力的能力。涂布液的表面张力越低，则其“向下”润湿性越好。这与前述的固体表面润湿规律相符，即在一给定的表面上，所用液体的表面张力越低则接触角越小，直至表面张力$\leqslant\gamma_C$，液体在固体表面上铺展开来。

表7.9 各种涂层的“向上”润湿性

涂层（6%明胶+表面活性剂）		乳剂接触角（度）
表面活性剂	γ_L（达因/厘米）	
琥珀酸二（2-乙基-己基）酯磺酸钠	28.8	92
C_8H_{17}—⌬—$O(C_2H_4O)_{10}H$	31.9	67
C_8H_{17}—⌬—$O(C_2H_4O)_9H$	30.5	67
C_8H_{17}—⌬—$O(C_2H_4O)_7H$	29.7	66
Triton X—100	29	71
C_8H_{17}—⌬—$O(C_2H_4O)_{16}H$	33.6	61
C_8H_{17}—⌬—$O(C_2H_4O)_nSO_3Na$	34.1	77
蔗糖聚醚	34.7	43

将有不同表面张力的6%明胶水溶液涂布干燥后，再用同样的一种乳剂滴于其上测定接触角。结果表明，涂层的“向上”润

湿性与该层的液态表面张力（γ_L）间无一定关系（表7.9）。看来表面活性剂改善“向上”润湿性的能力与其分子结构有关，一般一个分子中具有一个或两个水溶性基团，而在表面上易定向排列成烷基或其它碳氢基表面层的表面活性剂，如烷基苯磺酸钠，烷基萘磺酸钠、琥珀酸二（2-乙基-己基）酯磺酸钠等，都不利于涂层的“向上”润湿性。而如含大量聚氧乙烯基、聚醚等类化合物，在分子中具有分散分布的多个亲水基团的表面活性剂则有较好的改善涂层“向上”润湿的能力。蔗糖聚醚，C_8H_{17}—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_nH$ 等即属此类。根据固体润湿性质决定于表面基团组成的原理，这一经验规律是可以理解的。

3. 液体在液体上的铺展

在多层一次挤压涂布的胶片生产中，上层乳剂或隔层是铺展在下层的液体上面，这里涉及的不再是液体在固体上的铺展，而是液体在液体上的铺展问题。

将一滴液体石蜡滴于水面上，就形成一个漂浮的油滴，好像一个凸透镜镶在水面上，这是油的表面张力（γ_O 或 $\gamma_{O/A}$），水的表面张力（γ_W 或 $\gamma_{W/A}$）和油/水界面张力（$\gamma_{O/W}$）三个力平衡的结果（图7.17）。平衡时三力有如下关系：

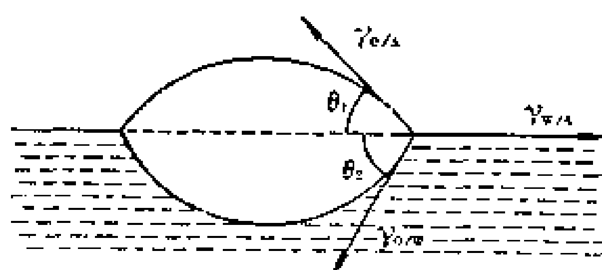


图7.17 水面上的油滴

$$\gamma_W=\gamma_O\cos\theta_1+\gamma_{O/W}\cos\theta_2 \tag{7.18}$$

θ_1 及 θ_2 为图7.17中标明的角度。如果将石蜡油换成表面张力较小的油类(烃)，油珠就变扁平；若$\gamma_W>\gamma_O+\gamma_{O/W}$，油珠在水面就自行铺展成薄膜，这就是液体在液体上的铺展。显然，它进行的条件是铺展系数

$$S_{O/W}=\gamma_W-(\gamma_O+\gamma_{O/W})>0$$

($S_{O/W}$ 表示油在水上展开的铺展系数)。

表面活性剂对液-液铺展也有显著作用。在漂于水面的石蜡油上，稍加一点油酸，油滴立即向四面展开，这主要是由于油酸降低了油/水界面张力之故。水溶性的表面活性剂往往不能促进油在水上的铺展，反而有抑制作用，因为它主要降低γ_w，使$S_{O/W}$值变小。

实验表明这些规律在乳剂和隔层间也可以应用，但对具体问题要作具体分析。由于乳剂和隔层都是水液或以水为介质的悬浮体，彼此可以混溶，不存在相界面与界面张力。铺展系数值取决于两层液体表面张力γ_a及γ_b的相对大小。

铺展系数可以写为

$$S_{a/b}=\gamma_b-\gamma_a \tag{7.19}$$

其中，γ_a为滴液的表面张力，γ_b为底液的表面张力，$S_{a/b}$表示a液在b液上的铺展系数。此式表明，凡$\gamma_a>\gamma_b$者皆不能铺展，$\gamma_a<\gamma_b$者才可能铺展。表7.10的结果说明此结论与事实一致。故欲得胶片挤压涂布成功，顶层涂布液的表面张力应小于次层，这是必要的条件。

液-液铺展的速度对涂布效果也有很大影响，因为涂布要以一定的车速进行，如速度过慢就不能满足涂布均匀的要求。例如用 Triton X-200 作为隔层液的助剂时，由于液-液铺展速度太慢，隔层液不能在乳剂液上均匀铺展，造成胶片缺欠。改用铺展速度快的配方，如表7.10中的第(4)种，则得到良好的涂布效果。表7.10的数据表明，两液相的表面活性剂的组成及性质对铺展速度有明显的影响。

4. 动润湿

胶片涂布中的润湿问题实际上是在运动过程中产生的。在挤压涂布时，涂布液由挤压嘴的缝隙挤出，被以一定车速前进的片基带走，涂布液须能很好地润湿运动中的片基。这是一种动润湿现象。至今，有关动润湿的了解还很不够。

表7.10 加各种表面活性剂的隔层液在乳剂液上的铺展*

隔层液 (其中所加之表面活性剂)	表面张力 (达因/厘米)	在A液上		在B液上	
		S	铺展速度 (厘米/秒)	S	铺展速度 (厘米/秒)
(1) 琥珀酸酯磺酸钠	26.4(28.5)**	+6.8	1.15	+4.9	1.58
(2) C_8H_{17}—⌬—$O(C_2H_4O)_{10}H$	29.9(32.4)	+3.3	0.43	+1.4	0.18
(3) “133”	35.3(40.4)	−1.2	0	−4.0	0
(4) (1)+(2)+(3)(1:5:1)	28.9(30.9)	+4.4	0.80	+2.5	0.67
(5) “SCM”	32.6(47.5)	+0.6	0	−1.3	0
(6) C_8H_{17}—⌬—$O(C_2H_4O)_n$—SO_3Na	31.6(37.2)	+1.6	0.46	−0.3	0
(7) 烷基萘磺酸钠	31.9(35.2)	+1.3	0.06	−0.6	0
(8) Triton X—100	29.2(32.0)	+4.0	0.56	+2.1	0.2
(9) Triton X—200	31.2(37.2)	+2.0	0.03	+0.1	0

*实验条件：
液温——40℃，室温——18℃。
乳剂液的表面张力：A液——33.2达因/厘米（平衡值）；37.5达因/厘米（一秒值）。
B液——31.3达因/厘米（平衡值）；39.7达因/厘米（一秒值）。

**括弧中为一秒值；前面为平衡值。

关于动润湿的研究，大致可分两类。一类是研究“自铺展”过程中的接触角的变化；另一类是研究“强制铺展”过程中接触角随界面移动速度的变化。所谓“自铺展”，是指无外力作用时（除重力外），液体在固体表面上的自动铺展；而“强制铺展”则为加外力于液体，使其在固体表面以一定速度移动而铺展，或使固体移动而造成相对于液体的一定界面移动下的铺展。与胶片涂布过程有关的是第二类动润湿。

动润湿的研究较晚，1923 年开始对石蜡-水体系作了研究，发现水在石蜡上的前进角与后退角与固体的相对运动速度有关。速度增大时，前进角增大、后退角减小。固、液两相相对运动速度为零时的接触角是静(态)接触角，以 θ_s 表示；速度不为零时的接触角即为动(态)接触角，以θ_d表示。动润湿现象可以从下列实验中清楚地看出。

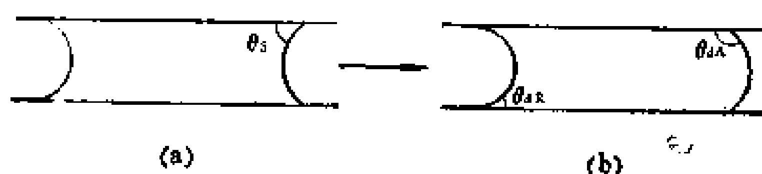


图7.18　静接触角与动接触角(Ⅰ)

在玻璃管中充入一段液体，静止时液体与管壁成一定的接触角（图7.18a）。自左方加压，使液塞以一定速度向右运动，则前液面将凸出，而后液面将凹进（图7.18b）。

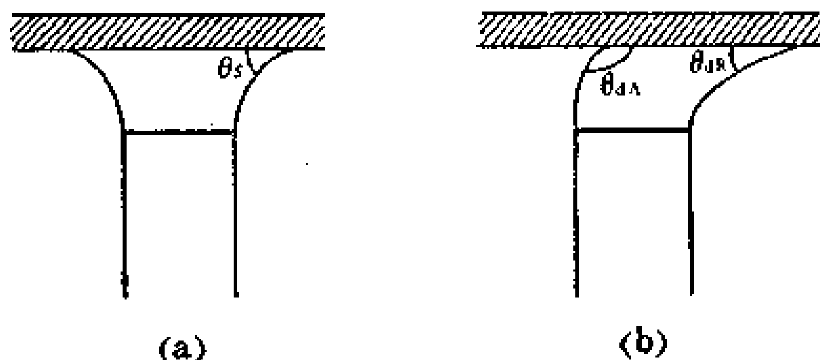


图7.19　静接触角与动接触角(Ⅱ)

将液体自玻璃管挤出一些，与固体平面接触

就形成接触角θ_s（图7.19a）。使固体平面以一定速度向右运动，两者间的接触角随之改变，出现图 7.19(b) 的情况。这个实验实际上模拟了挤压嘴端涂布液与片基的润湿特性。θ_{dA} 随界面运动速度加大而变大。图7.20示出水在硅氧烷化玻璃表面上及聚乙烯表面上的前进角与界面速度的关系[17]。图中曲线说明，在很低的界面速度下(约 1mm/min)，θ_{dA} 并不改变，以后随着界面速度增加而突然变大，再趋向一最大值。这是两个憎液体系的情况。对于

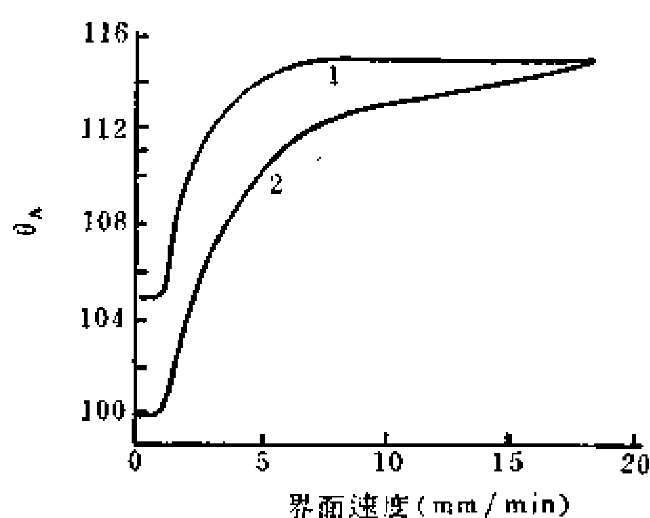


图7.20 动接触角(22℃)
1.水在硅氧烷化玻璃上；2.水在聚乙烯上。

亲液体系，当界面速度增加时，也有接触角出现，而且在速度达到一定程度后，θ_{dA}由小于90°变为大于90°，体系也就相应由亲液变为憎液的了。图7.21示出此种体系的动(态)前进角之变化($\Delta\cos\theta=\cos\theta_s-\cos\theta_d$) 与界面速度的关系。图7.22又示出几个体系的 $\Delta\cos\theta$ 随界面速度变化的关系[18]。它进一步表明动润湿性质与构成体系的固、液两相的

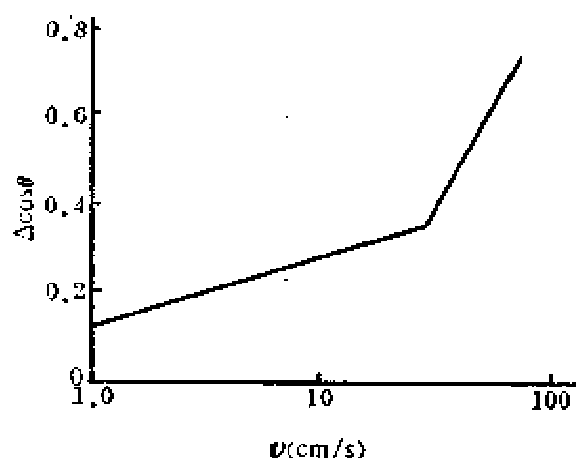


图7.21 辛烷-聚四氟乙烯体系的动接触角

性质有关。

涂布液与片基间的动润湿性质，显然与片基表面性质、涂布

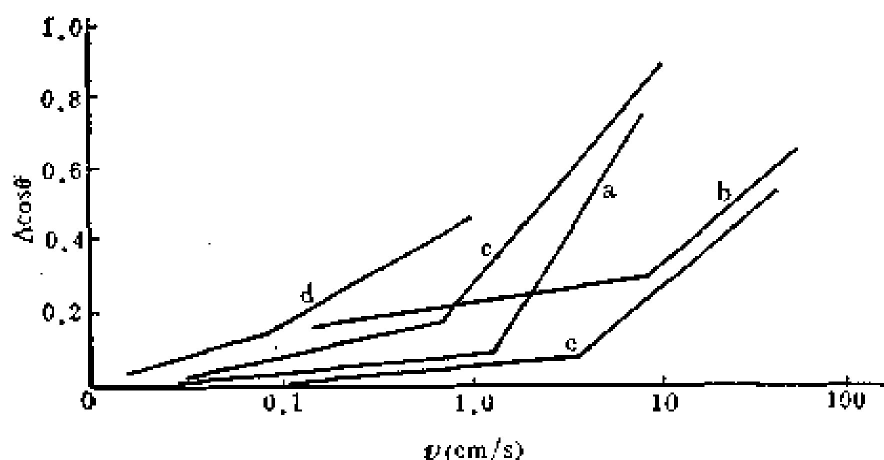


图7.22 几种体系的动接触角随界面速度之变化

a. 不锈钢/十六烷 $\theta_s=0°$；b. 有机玻璃/己烷 $\theta_s=0°$；
c. 尼龙/溴萘 $\theta_s=16°$；d. 聚四氟乙烯/癸二酸二辛酯 $\theta_s=61°$；
e. 聚四氟乙烯/辛烷 $\theta_s=26°$。

液的组成及性质，特别是所用润湿剂的结构、浓度、以及涂布条件等有关。此类研究数据不易取得。图 7.23 示出润湿剂浓度对润湿临界速度的关系。所谓临界速度，即是指在保证液体对固体润湿情况下能允许的最大界面速度。结果表明，润湿临界速度随润湿剂浓度变大而增加，润湿剂明显地改善了体系的动润湿性能。

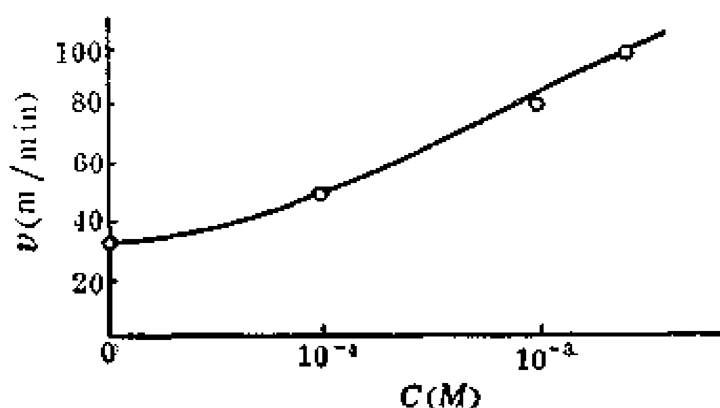


图7.23 润湿临界速度与润湿剂浓度之关系

7.7 纺织物的润湿

在一般硬表面（玻璃、金属等）的润湿过程中，基底的表面积较小，平衡较易达到。纺织物有相当大的表面积，在实际润湿过

表7.11 表面活性剂水溶液的润湿时间（25°C）

序号	表面活性剂	浓度（%）	润湿时间（秒） 蒸馏水	润湿时间（秒） $CaCO_3$ (300ppm)	参考文献
1	$n\text{-}C_{12}H_{25}SO_4Na$	0.025	>300	—	[20]
		0.05	39.0	—	[20]
		0.10	7.5	—	[20]
2	$n\text{-}C_{14}H_{29}SO_4Na$	0.10	12	—	[21]
3	$n\text{-}C_{16}H_{33}SO_4Na$	0.10	59	—	[21]
4	$n\text{-}C_{18}H_{37}SO_4Na$	0.10	280	—	[21]
5	硫酸油基钠	0.10	19	—	[21]
6	$n\text{-}C_{10}H_{21}CH(CH_3)C_6H_4SO_3Na$	0.10	10.3	—	[22]
7	$n\text{-}C_{12}H_{25}CH(CH_3)C_6H_4SO_3Na$	0.10	30	—	[22]
8	$n\text{-}C_{14}H_{29}CH(CH_3)C_6H_4SO_3Na$	0.10	155	—	[22]
9	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OCOCH_2$ / $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OCOCHSO_3Na$	0.025	20.1	—	[20]
		0.05	6.3	—	[20]
		0.10	1.9	—	[20]
10	$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_5H_{11}$	0.10	12.1	5.3	[24]
11	$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_6H_{13}$	0.10	2.2	1.4	[23]
12	$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_7H_{15}$	0.10	0.0	3.0	[24]
13	$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_8H_{17}$	0.10	1.5	10.3	[24]
14	$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_9H_{19}$	0.10	3.8	33.1	[23]
15	$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	0.10	0.0	4.5	[23]
16	$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_9OH$	0.10	12	—	[25]
17	$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{10-11}OH$	0.10	15	—	[25]
18	$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{15}OH$	0.10	>50	—	[25]
19	$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{15}OH$	0.10(70℃)	17	—	[25]

程中，很少能达到平衡。因此在考虑润湿性能时，润湿速度是一重要因素，而对润湿剂的评价，通常也是通过动力学试验进行的。最常用的方法是测定一定体系中的表面活性剂溶液（规定浓度）的润湿时间。比较通用的具体方法有两种，一种是测量未脱脂的原棉纤维束浸没在溶液中的下沉时间，另一种是测量帆布片的下沉时间[19]。表 7.11 列出一些典型结果，表明某些表面活性剂的润湿性能。试验在 25℃ 进行，用第一种方法，使用 5 克棉纱束，下挂 3 克重量，测定在表面活性剂溶液中的润湿时间。

表 7.11 中所列数据显示出表面活性剂溶液的润湿性能一般随浓度变大而增加的规律。当浓度在 cmc 以下时，溶液表面张力总是随浓度增加而降低，因而对固体表面的润湿性能就相应增加。在直链表面活性剂中，有12—14个碳原子者有较好的润湿性能；这可能是由于短链表面活性剂分子扩散速度较快，使润湿时新生表面能较快达到应有的较低表面张力值。有分支或者亲水基团处于中间位置的表面活性剂具有较强的润湿能力（表中第9号到第15号的情形可作参考）。温度增高时，短链表面活性剂的润湿能力可能变得不如长链者。例如，在25℃时$C_{12}H_{25}SO_4Na$的润湿能力比 $C_{16}H_{33}SO_4Na$ 强；60℃ 时则反之。这可能由于温度升高，长链者的溶度增加，其表面活性得以充分发挥。对于亲水基为聚氧乙烯的非离子表面活性剂，润湿时间随氧乙烯数增加而增加。实验温度接近非离子表面活性剂的浊点时，出现最佳润湿性能[25]。对于聚醚类表面活性剂，润湿能力随分子中聚氧丙烯的分子量增大而增加，而在氧乙烯含量最少时有最大值。

7.8 关于润湿作用的理论处理

以上各节的讨论大多是经验性的，是实验现象的归纳。

铺展系数决定于两相本身的表面张力及其间的界面张力。对于两相皆为流体的情形，若能自二液体的表面张力值计算出界面张力值，则可方便地求出铺展系数而无须更多的实验数据。对于

在固体表面上润湿的情形，则可与润湿方程（Young 方程）联系，用类似方法，求得固体表面能的一些数据，从而自分子间相互作用关系进一步了解经验规律（例如固体润湿的临界表面张力）的实质。

假设两不混溶相间的分子相互作用服从几何平均律（引力常数 $C_{AB}=\sqrt{C_{AA}C_{BB}}$，A 及 B 表示两种分子），即内聚能（$W_{AA}$ 及 W_{BB}）与粘附能(W_{AB})之间有相似关系。Good[26] 提出

$$\Phi_{AB}=\frac{W_{AB}}{(W_{AA}W_{BB})^{1/2}}=\frac{\gamma_A+\gamma_B-\gamma_{AB}}{2\sqrt{\gamma_A\gamma_B}} \tag{7.20}$$

Φ_{AB} 为对于 A 和 B 的特性常数，可看作是 A 与 B 相互作用程度的量度，基本上是一经验因子，可自上述关系（自 γ_A、γ_B 及 γ_{AB})求出。在水与有机液体的不混溶体系中，对于一些极性的、与水有较强相互作用的液体（如 CH_3NO_2、i-$C_5H_{11}CN$、C_4H_9CN、i-$C_5H_{11}Cl$ 以及脂肪醇、醚、酮、酸等，Φ_{AB} 值接近于 1；烃与全氟烃体系的 Φ_{AB} 亦接近于 1；而水与饱和烃的体系的 Φ_{AB} 值则接近1/2(约为0.55)。Φ_{AB} 值可以通过下式作近似计算[27]：

$$\Phi_{AB}=\frac{4r_Ar_B}{(r_A+r_B)^2}\ \frac{\sum C_{AB}}{(\sum C_{AA}+\sum C_{BB})^{1/2}} \tag{7.21}$$

式中，r_A、r_B 为分子半径，$4r_Ar_B/(r_A+r_B)^2$ 可用摩尔体积 $4(V_AV_B)^{1/3}/(V_A^{1/3}+V_B^{1/3})^2$ 表示。当两种分子大小差不多时，此值近于1。

$$\sum C=C_{色散}+C_{诱导}+C_{偶极}$$

可自分子的极化度 (α)、偶极矩 (μ) 及电离能 (I) 计算出来。

利用式 (7.20)，可自 r_A、r_B 及 Φ_{AB} 求得 A 在B上的铺展系数：

$$\begin{aligned}S_{A/B}&=\gamma_B-(\gamma_A+\gamma_{AB})\\&=\gamma_B-(\gamma_A+\gamma_A+\gamma_B-2\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_A\gamma_B})\\&=2(\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_A\gamma_B}-\gamma_A)\end{aligned}$$

在A与B无强烈相互作用的体系中，Φ_{AB} 值常小于1。因此，在此种体系中，若要铺展能自发进行（即 $S_{A/B}>0$），则 γ_A 必小于 γ_B（其值视 Φ_{AB} 之值而定；Φ_{AB} 值越小则 γ_A 必须越小；$\Phi_{AB}=1$ 时，则 γ_A 只须稍小于 γ_B，即满足 $\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_A\gamma_B}>\gamma_A$ 的条件）。

式（7.20）亦可应用于固体表面的润湿作用中。式(7.20)还可写为

$$\gamma_{AB}=\gamma_A+\gamma_B-2\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_A\gamma_B} \tag{7.22}^*$$

此式与 Young 方程联系，可得（参考式7.7）

$$\gamma_{LG}(\cos\theta+1)=2\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_S\gamma_{LG}}-\pi \tag{7.23}$$

式中，π 为固体表面与液体蒸气成平衡时，吸附膜的膜压（表面压），$\gamma_{SG}=\gamma_S-\pi$，其它各项的意义同前。

自上式即得

$$\cos\theta=-1+2\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_S/\gamma_{LG}}-\pi/\gamma_{LG} \tag{7.24}$$

$-\pi/\gamma_{LG}$ 项即对固体吸附蒸气的校正；在一般低能表面的情形中（θ 比较大时），认为吸附不多，此项可略。于是

$$\gamma_S=\gamma_{LG}(\cos\theta+1)^2/4\Phi_{AB}^2 \tag{7.25}$$

若知 Φ_{AB} 值，则自此可求出固体的表面自由能。若忽略膜压校正项，式(7.24) 还表明 $\cos\theta$ 与$1/\sqrt{\gamma_{LG}}$有直线关系；许多液体在聚四氟乙烯上的数据确实有此关系[28]。

Fowkes[29] 提出一个很有用的关系：对于极性液体(如水)，γ_{LG} 的大部分是由于氢键作用和偶极子相互作用，而在烃/水界面上只有色散作用，这些作用是不重要的。于是，式（7.22）可

---

* 式（7.22）即 $\gamma_{SL}=\gamma_S+\gamma_{LG}-2\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_S\gamma_{LG}}$，即

$$\gamma_S-\gamma_{SL}=2\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_S\gamma_{LG}}-\gamma_{LG}$$

在式两边加上 $-\pi$，得

$$\gamma_{SG}-\gamma_{SL}=2\Phi_{AB}\sqrt{\gamma_S\gamma_{LG}}-\pi-\gamma_{LG}=\gamma_{LG}\cos\theta$$

自此即得式（7.23）。

写为

$$\gamma_{AB}=\gamma_A+\gamma_B-2\sqrt{\gamma_A^d\gamma_B^d} \qquad (7.26)$$

式中，γ_A^d 及 γ_B^d 为表（界）面张力中的色散作用组分。对于饱和烃，因无氢键及偶极作用，故假设 $\gamma^d=\gamma$。从一系列饱和烃同系物与水的界面张力和各自的表面张力数据，可求出水的 $\gamma_{H_2O}^d$ 为 21.8±0.7 达因/厘米。同样，求得 γ_{Hg}^d 为200 达因/厘米。

此法推广到液/固界面，与 Young 方程联系，即得

$$\cos\theta=-1+2(\gamma_S^d\gamma_{LG}^d)^{1/2}/\gamma_{LG}-\pi/\gamma_{LG} \qquad (7.27)$$

在低能固体表面上，一般可忽略 π/γ_{LG} 项，上式即为

$$\cos\theta=-1+2\sqrt{\gamma_S^d}(\sqrt{\gamma_{LG}^d}/\gamma_{LG}) \qquad (7.28)$$

由此可知，$\cos\theta$ 对 $\sqrt{\gamma_{LG}^d}/\gamma_{LG}$ 作图得一直线，其斜率为 $2\sqrt{\gamma_S^d}$，截距为 −1。图 7.24 示出一些表面的 $\cos\theta$-$\sqrt{\gamma_{LG}^d}/\gamma_{LG}$ 关系。自斜率即可算出固体表面的 γ_S^d 值。但应注意，γ_S^d 并非全部固体表面能，而仅为色散力所贡献的部分。

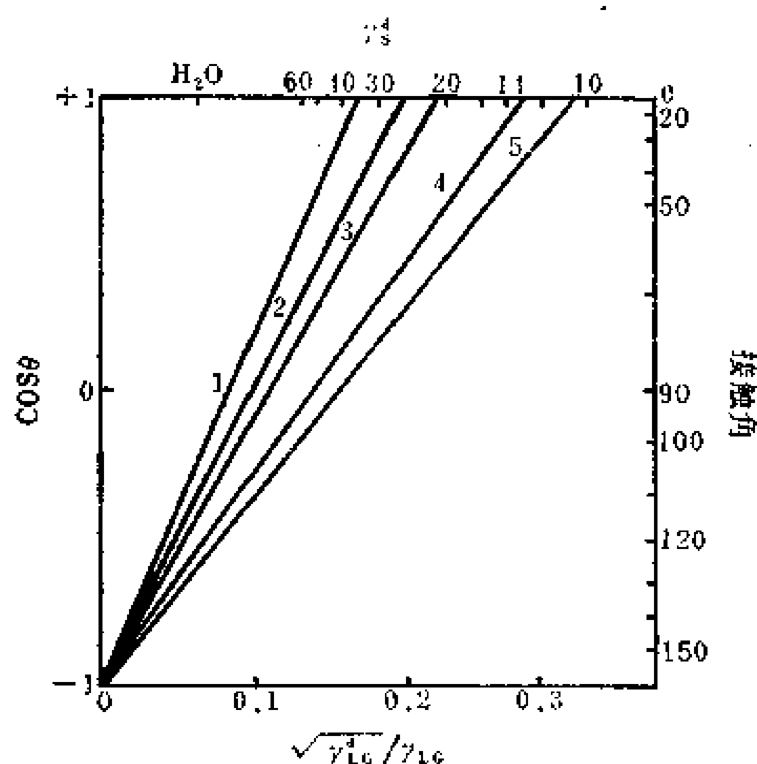


图7.24 各种液体在五种低能表面上的接触角
1. 聚乙烯；2. 石蜡；3. $C_{36}H_{74}$；
4. 全氟壬酸单分子层；5. 全氟月桂酸单分子层。

利用此种关系，若已知液体的 γ_{LG}^d（如自饱和烃-水混合体系求出的 $\gamma_{H_2O}^d$），则可通过接触角的测量算出固体表面的 γ_S^d。同样，也可以用固体表面作为标准（即其 γ_S^d 已知），自接触角的数据计算出

各种液体的 γ_{LG}^d值。表 7.12 列出一些液体和固体表面在20℃时的 γ^d 值[30]。

表7.12 一些液体和固体的 γ^d 值(20°C)

物质	$\gamma^d(\gamma_{LG})$
液体	
二甲基硅氧烷（五聚体）	16.9(19.0)
水	21.8(72.8)
甘油	37.2(64.5)
甲酰胺	39.5(58.2)
汞	200 (484)
饱和烃	$\gamma^d=\gamma_{LG}$
固体表面	
聚六氟丙烯	18.0
聚四氟乙烯	19.5
n-$C_{36}H_{74}$（晶体）	21.0
石蜡	25.5
聚丙烯	28
聚乙烯	35.5
聚苯乙烯	44
$C_{18}H_{37}NH_2$（单分子膜，在 Pt 上）	22.1
$C_9F_{19}COOH$（单分子膜，在 Pt上）	13.1
$C_{11}F_{23}COOH$（单分子膜，在Pt上）	10.4

自式（7.28）可以看出，对于非极性液体，由于

$$\gamma_{LG}^d=\gamma_{LG}$$

则得

$$\gamma_S^d=\frac{\gamma_{LG}(\cos\theta+1)^2}{4} \tag{7.29}$$

当 $\theta=0$ 时，上式变为

$$\gamma_S^d=\gamma_{LG}$$

此即表示 Zisman 的临界表面张力与γ_S^d 相应。

Wu[31] 在研究高分子化合物之间的界面张力时，发现Fowkes 公式有相当大的误差。他自色散能的关系，提出用“倒数平均”方法计算不同分子间的引力常数，而不是用“几何平均”的方法。

首先考虑两个分子间的色散能 u_{AB}[32]：

$$u_{AB}=-A_{AB}/r_{AB}^6 \tag{7.30a}$$

A_{AB} 为两不同分子间的引力常数，r_{AB} 为两分子间距离。对于相同分子间的作用，同样得到：

$$u_{AA}=-A_{AA}/r_{AA}^6 \tag{7.30b}$$

$$u_{BB}=-A_{BB}/r_{BB}^6 \tag{7.30c}$$

引力常数则由下列关系规定：

$$A_{AB}=\frac{3}{2}h\left(\frac{\nu_A\nu_B}{\nu_A+\nu_B}\right)\alpha_A\alpha_B \tag{7.31a}$$

$$A_{AA}=\frac{3}{4}h\nu_A\alpha_A^2 \tag{7.31b}$$

$$A_{BB}=\frac{3}{4}h\nu_B\alpha_B^2 \tag{7.31c}$$

式中，h 为 Planck 常数，各 ν 及 α 分别为各种分子的电子振动频率及极化率。上关系式中，若消去极化率，可得

$$A_{AB}=\frac{2(\nu_A\nu_B)^{1/2}}{\nu_A+\nu_B}(A_{AA}A_{BB})^{1/2} \tag{7.32}$$

若消去电子振动频率，则得

$$A_{AB}=\frac{2A_{AA}A_{BB}}{A_{AA}(\alpha_B/\alpha_A)+A_{BB}(\alpha_A/\alpha_B)} \tag{7.33}$$

于是，根据两种分子的振动频率或极化率是否近于相同，可得到两种关系：

$$A_{AB}\approx(A_{AA}A_{BB})^{1/2}\qquad(\nu_A\approx\nu_B\text{时}) \tag{7.34}$$

$$A_{AB} \approx \frac{2A_{AA}A_{BB}}{A_{AA}+A_{BB}} \qquad (\alpha_A \approx \alpha_B \text{ 时}) \tag{7.35}$$

若两种分子大小相近，即 $r_{AA} \approx r_{BB} \approx r_{AB}$，则自式 (7.34) 及式 (7.30a)、(7.30b) 及 (7.30c) 得出

$$u_{AB} \approx (u_{AA}u_{BB})^{1/2} \tag{7.36}$$

此即“几何平均”的近似关系。自式 (7.35) 及式 (7.30a)、(7.30b) 及 (7.30c)，则得

$$u_{AB} \approx \frac{2u_{AA}u_{BB}}{u_{AA}+u_{BB}} \tag{7.37}$$

此即“倒数平均”关系。若将 u_{AB} 看作是粘附功，即

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

而 u_{AA} 及 u_{BB} 分别是内聚功 W_{AA} 及 W_{BB}

其中 $W_{AA} = 2\gamma_A$，$W_{BB} = 2\gamma_B$

则自此式即得

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 4\gamma_A\gamma_B/(\gamma_A + \gamma_B) \tag{7.38}$$

因“几何平均”及“倒数平均”关系自考虑分子间色散力而得出，故与 Fowkes 处理相似，上式即可写为

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 4\gamma_A^d\gamma_B^d/(\gamma_A^d + \gamma_B^d) \tag{7.39}$$

若推广至分子间极性作用部分，则可写为

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^d\gamma_B^d}{\gamma_A + \gamma_B} - \frac{4\gamma_A^p\gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p} \tag{7.40}$$

γ^p 即指表面张力的极性部分。此种处理亦可应用于液体在固体表面的润湿上。

对于饱和烃这类非极性液体，Fowkes 假设其表面张力仅有色散作用组分（即 $\gamma = \gamma^d$）。但近年来发现很多实验事实均说明，在直链烃分子之间还存在着分子定向作用，称之为“相关分子定向” (CMO, Correlated Molecular Orientation)[33]。

若假设 $\gamma = \gamma^d$，根据比较仔细、精确的表面张力和界面张力

测定结果，用式 (7.26) 计算出$\gamma_{H_2O}^d$值。表7.13列出烷烃(RH)同系物与水的界面张力值和 $\gamma_{H_2O}^d$ 的计算值。表7.13 中的 $\gamma_{H_2O}^d$ 值并非一恒定数值，而是随烃类碳氢链长增加而有规则地变小。表7.14列出非直链烷烃（包括环烷烃）的表面张力，与水的界面张力，和 $\gamma_{H_2O}^d$ 计算值。由此可以看出，自所有这些非直链烷烃的表面张力及界面张力计算出来的 $\gamma_{H_2O}^d$ 值皆在 22 达因/厘米附近(平均值为 22.3，标准偏差为 0.31)，与烷烃的结构及分子大小无关。这一结果与表 7.13 中列出的自直链烷烃的表、界面张力计算出的$\gamma_{H_2O}^d$值的截然不同，说明直链碳氢化合物间存在上述“相关分子定向作用”。从实验事实看，链较长的烃之表面张力中，有一部分是此种分子定向作用的贡献，而不完全是由于色散力；亦即对于正构烷烃，$\gamma=\gamma^d+\gamma^a$，γ^a为相关分子定向作用对表面张力的贡献部分。若以22 达因/厘米为 $\gamma_{H_2O}^d$ 之值，按 (7.26) 式计算，可求得碳原子数为 7、8、9、10、12、14、16 的正构烷烃的 γ_{RH}^d 分别为 19.90、20.91、21.80、22.43、23.44、24.22、24.75 (达因/厘米)；而 γ_{RH}^a 则分别为 0.38、0.87、1.16、1.46、2.04、2.47、2.89 (达因/厘米)。由此可见，碳氢链越长则“相关分子定向作用”越强，γ_{RH}^a 值越大。

表7.13 水的 $\gamma_{H_2O}^d$ 值 (20°C)[33]

C_nH_{2n+2} 之 n 值	γ_{RH}	γ_{RH-H_2O}	W_A	$\gamma_{H_2O}^d$
6	18.41	50.80	40.41	22.17
7	20.28	51.23	41.85	21.59
8	21.78	51.68	42.90	21.12
9	22.96	51.96	43.80	20.89
10	23.89	52.26	44.43	20.66
12	25.48	52.86	45.42	20.24
14	26.69	53.32	46.17	19.97
16	27.64	53.77	46.67	19.70

表7.14 水的 $\gamma_{H_2O}^{d}$ 值(20°C)

烷　　烃	γ_{RH}	γ_{RH-H_2O}	$\gamma_{H_2O}^{d}$
顺-十氢萘	32.18	51.74	22.02*
反-十氢萘	29.89	51.40	22.00*
3-乙基己烷	21.54	50.80	22.00*
环　己　烷	25.50	50.20	22.68**
3-乙基戊烷	20.16	50.50	22.34**
2-甲基-3-乙基戊烷	21.54	50.20	22.61**
3-甲基己烷	19.56	50.40	22.30**

* 参考文献[33]；

** 自参考文献[26]所列数据计算而得。

参 考 文 献

[1] W. C. Bigelow, D. L. Picket, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **1**, 513 (1946).

[2] N. K. Adam, G. Jessop, *J. Chem. Soc.*, 1863 (1925); F. M. Fowkes, W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3377 (1940).

[3] T. Fort, Jr., H. T. Patterson, *J. Colloid Sci.*, **18**, 217 (1963).

[4] J. F. Padday, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **3**, 136, Butterworth, London (1957).

[5] A. W. Adamson, "The Physical Chemistry of Surfaces", p. 5, p. 11, John-Wiley & Sons, New York (1976).

[6] 同 [5], p. 344.

[7] J. Guastalla, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **3**, 143, Butterworth, London (1957).

[8] W. D. Harkins, "The Physical Chemistry of Surface Films", p. 281, Reinhold, New York (1954).

[9] R. H. Dettre, R. E. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1507 (1965).

[10] 同 [5], p. 350.

[11] H. Schonhorn, *Nature*, **210**, 896 (1966).

[12] F. D. Petke, B. R. Ray, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 216 (1969).

[13] C. I. Sutula, R. Hautala, R. A. Dalla Betta, L. A. Michel, Abstracts, 153rd Meeting, ACS, April, 1967, 同 [5], p. 352.

[14] A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 273 (1973).

[15] W. A. Zisman, in "Contact Angle, Wettability, and Adhesion", p. 1, ACS, Washington, D. C. (1964).

[16] M. K. Bernett, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1911 (1959).

[17] G. E. P. Elliott, A. C. Riddiford, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 389 (1967).

[18] A. M. Schwartz, S. B. Tejada, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 359 (1972).

[19] A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents", Vol. I, chapter 13, Interscience, New York (1949).

[20] J. K. Weil, A. J. Stirton, R. G. Bistline, W. C. Ault. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 679 (1960).

[21] J. K. Weil, A. J. Stirton, R. G. Bistline, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 444 (1954).

[22] F. D. Smith, Nunez-Ponzo, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 501 (1966).

[23] A. J. Stirton, R. G. Bistline, J. K. Weil, W. C. Ault, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 55 (1962).

[24] A. J. Stirton, R. G. Bistline, J. K. Weil, W. C. Ault, E. W. Maurer, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 128 (1962).

[25] J. A. Komor, J. P. G. Beiswanger, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 435 (1966).
[26] R. J. Good, E. Elbing, *IEC*, **62** (3), 54 (1970); R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 398 (1977).
[27] R. J. Good, in "Contact Angle, Wettability, and Adhesion", p. 74, ACS, Washington, D. C. (1964).
[28] R. J. Good, L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **64**, 561 (1960).
[29] F. M. Fowkes, in "Contact Angle, Wettability, and Adhesion", p. 99, ACS, Washington, D. C. (1964).
[30] F. M. Fowkes, in "Chemistry and Physics of Interfaces—II", p. 154.
[31] S. Wu, *J. Polymer Sci.*, **C34**, 19 (1970).
[32] E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", 2nd ed., Pergamon, Oxford (1961).
[33] F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **84**, 510 (1980).

第八章　乳状液与泡沫

8.1　概　　述

乳状液与泡沫在生产和日常生活中有着广泛的应用，但也常常带来许多不利。农药乳状液的使用，可以节省药量，提高药效，降低生产成本。“乳液聚合”是高分子工业中的一种重要生产方法。油漆、涂料工业中的“乳胶”是常见的乳液聚合的产品。橡胶乳汁和牛奶则皆是天然乳状液。机械工业中的高速切削冷却润滑液、铺路面的乳化沥青，以及乳状炸药等，亦均为典型的乳状液。甚至油脂在人体内的输送与消化，亦与乳状液密切相关。原油往往是水分散于油中的乳状液，此种乳状液对石油炼制极为有害，必须加以破乳、脱水处理。

生产、使用肥皂的详细历史已不可考。伴随肥皂以及其它表面活性剂的应用，人们同时观察到大量泡沫生成与消灭的现象。在洗涤衣物时，当肥皂或洗涤剂的用量不足或衣服油污过多时，则泡沫不易生成或消失，于是人们常以泡沫之多少来衡量洗涤效果的好坏。在选矿生产中，常利用泡沫进行“浮选”，以达到富集、精选矿物的目的。泡沫塑料的制造亦为泡沫应用之一例。但在大规模的洗涤、印染工业中，泡沫的生成却给操作带来不便。其它如抗生素的生产、蔗糖的精制、胶片乳剂的涂布，以及在各种液体蒸馏过程中，形成泡沫都会使操作困难或使产品质量降低。于是破泡措施又成为急需研究的课题。由此可见，泡沫与乳状液一样，在生产实践中的应用也是一分为二的，有其利则必有其弊。关键在于人们如何掌握泡沫生成与破坏的规律，作到趋利避害。

自上面简单叙述可知，乳状液与泡沫这二种体系在工、农业生产以及日常生活中，均有广泛的应用。乳状液与泡沫都是由两种不互相混溶（或仅部分混溶）的流体组成的，形成的界面也是流动的界面，故两种体系的界面化学有许多相似之处；而且几乎没有很多例外，稳定的乳状液及泡沫体系中皆有表面活性剂存在。因此，本章将这两种体系放在一起进行讨论，即使在它们之间也存在着不少差异与特性。

8.2 乳状液的一般性质

将两种不相混溶的液体（如植物油与水）放在一起搅拌时，一种液体会成为液珠分散于另一种液体中，即形成乳状液。可见，乳状液即为一种液体分散于另一种不相混溶的液体中形成的多相分散体系。乳状液中以液珠（一般如此，但也可以是其它形状）形式存在的那一相称为分散相（或称内相、不连续相），另一相是连成一片的，称为分散介质（或称外相、连续相）。

常见的乳状液，一般都有一相是水或水溶液（通称为“水”相）；另一相是与水不相混溶的相（有机相，通称为“油”相）。外相为“水”、内相为“油”的乳状液叫做水包油型的乳状液，以 O/W 表示“水包油”。牛奶即为此种O/W型乳状液。外相为“油”、内相为“水”的乳状液则称为油包水型的乳状液，以 W/O 表示油包水。油田生产出的原油即为一种 W/O 型乳状液。

纯净的油和水（如很纯的庚烷和水）在一起混合搅拌后，得不到稳定的乳状液。这可能由于在这种体系的界面上不易形成稳定、坚固的吸附层之故。如果在体系中加入易于在两相界面上吸附或富集的物质，特别是表面活性剂，则能形成比较稳定的乳状液。

一般乳状液的外观常呈乳白色不透明液状，乳状液之名即由此而得。乳状液的这种外观，是和乳状液中分散相质点的大小有密切关系的。根据经验，可以把分散相液珠的大小与乳状液外观

表8.1 乳状液的液珠大小与外观

液珠大小	外观
大滴	可分辨出两相
>1μm	乳白色乳状液
0.1—1μm	蓝白色乳状液
0.05—0.1μm	灰色半透明液
0.05μm以下	透明液

的关系列于表 8.1 中。一般的乳状液都是乳白色的、不透明的流体（当然，如果分散相及分散介质的颜色较深时，则乳状液亦有色）。多相分散体系的分散相与分散介质，一般折光率不同，光照射在分散质点上可以发生折射、反射、散射等现象。当液珠直径远大于入射光的波长时，主要发生光的反射（也可能有折射、吸收）。当液珠直径远小于入射光波长时，则光可以完全透过，体系表现为透明状。当液珠直径稍小于入射光波长时，则有光的散射现象发生，体系呈半透明状。一般乳状液的分散相液珠的大小大致在 0.1—10μm（甚至更大）的范围，可见光波长为 0.4—0.8μm，故乳状液中光的反射比较显著，因此一般的乳状液是不透明的、呈现乳白色，此即乳状液的质点大小与外观特征。可以看出，一般乳状液质点大小的下限（约 0.1μm），与普通显微镜的分辨率极限（约为 0.2μm)很相近。半透明的、特别是透明的液-液分散体系，则其分散相质点很小，不是一般的乳状液，而常称之为“微乳状液”，性质上与乳状液有很大差别，将在下面讨论。

一种乳状液中的液珠大小并不是完全均匀的，一般各种大小皆有，而且有一定的分布。质点大小分布随时间的变化关系，常被用于衡量乳状液的稳定性。一般是从小质点比较多的分布变为大质点比较多的分布，即分布曲线的最大值向质点变大的方向移动[1]；而且分布也变得更分散些。但在有些情况中，乳状液的质

点大小分布却变得更为集中，即质点虽然随时间变得越来越大，但却变得更为均匀[2]。采用特殊的乳化技术，可以制成均匀的、单分散的乳状液，这对于研究乳状液的性质很有用处。

乳状液是一种流体，所以粘度（流动性质）为其重要性质之一。当分散相的浓度不大时，乳状液的粘度主要由分散介质所决定；即分散介质的粘度越大，则乳状液的粘度越大。但内相的浓度对乳状液也有贡献，分散相浓度较小时（分散相的体积分数ϕ小于0.02时），可以应用Einstein公式：

$$\eta=\eta_0(1+2.5\phi) \tag{8.1}$$

式中，η及η_0分别为乳状液及分散介质的粘度。由此可见，乳状液的粘度随分散相浓度变大而增加。

对于较浓的乳状液，式(8.1)不再适用，改进了的Hatschek公式[2]是一个自实验中证实比较合适的关系式：

$$\eta=\eta_0\left[\frac{1}{1-(h\phi)^{1/3}}\right] \tag{8.2}$$

式中h为一校正系数，称为“体积因子”；对于许多质点大小不同的O/W乳状液，h有接近1.3的数值。实际上，除了分散相的浓度有影响外，质点的大小及分布也影响乳状液的粘度，但究竟如何影响，尚不清楚，因为质点大小分布这个量不能很准确地测定出来。此外，两相间界面膜的存在也对乳状液的粘度产生影响。乳化剂对乳状液的粘度会有较大的影响，这主要是由于乳化剂溶于分散介质中，可能使介质的粘度大为增加之故。例如在水包油的乳状液中，若乳化剂为水溶性高分子物质（如明胶），则外相的粘度大增，从而乳状液的粘度也很大。其次，不同的乳化剂所形成的界面膜有不同的界面流动性，因而对乳状液整体的粘度也有一定影响。

乳状液的一个主要电性质是电导。电导性质主要决定于乳状液的外相即连续相，因此O/W型乳状液的电导比W/O型乳状

液大。此种性质常被用以辨别乳状液的类型，研究乳状液的变型过程。乳状液分散相质点的电泳也是一种重要的电性质。质点在电场中的运动速度（淌度）的测量，可以提供出与乳状液的稳定性密切相关的质点带电情况，也是研究胶体稳定性的一个重要方面。

8.3 乳状液类型的鉴别和影响因素

乳状液的类型一般分为“水包油”（O/W）和“油包水”（W/O）两种。根据“油”与“水”的一些不同的特点，可以采用一些简便的方法对乳状液的类型加以鉴别：

（1）稀释法　乳状液能与其外相（分散介质）液体相混溶，故能与乳状液混合的液体应与外相相同。因此，以水或“油”对乳状液作稀释试验，即可看出乳状液的类型。例如牛奶能被水所稀释，而不能与植物油混合，所以牛奶是O/W型乳状液。

（2）染色法　将少量油溶性染料加入乳状液中予以混合，若乳状液整体带色则为W/O型；若只是液珠带色，则为O/W型。用水溶性染料，则情形相反。“苏丹Ⅲ”是常用的油溶性染料，而“亮兰FCF”则为水溶性染料。同时以油溶性染料和水溶性染料对乳状液进行试验，可提高鉴别的可靠性。

（3）电导法　大多数“油”的导电性皆甚差，而水（一般常含有一些电解质）的导电性较好，故对乳状液进行电导测量（定性地），可以鉴别其类型：导电性好（例如以通电时指示灯亮为标志）的即为O/W型，导电性差（指示灯不亮）的为W/O型。但有时，当W/O乳状液的内相(W相)所占比例很大，或油相中离子性乳化剂含量较多时，则油为外相时（W/O），也可能有相当大的电导性。

（4）滤纸润湿法　对于某些重油与水的乳状液可使用此法：滴乳状液于滤纸上，若液体快速铺开，在中心留下一小滴(油)，则为O/W乳状液；若不铺展，则为W/O乳状液。但此法对于

某些易在滤纸上铺展的油（如苯、环己烷、甲苯等）所形成的乳状液则不适用。

总之，仅使用一种方法，往往有一定限制。故对乳状液类型的鉴别应采用多种方法，取长补短，才能得到正确、可靠的结果。

对于乳状液的类型，起初人们总以为由两种液体构成的乳状液，量多的应为外相，量少的应为内相。事实证明这种看法是不对的，现在可以制出内相体积>95%的乳状液[3]。乳状液是一种复杂的体系，影响其类型的因素很多，很难简单地归结为某一种。下面叙述一些可能影响乳状液类型的因素。

（1）相体积　若分散相液滴是大小均匀的圆球，则可计算出最密堆积时，液滴的体积占总体的74.02%，即其余25.98%应为分散介质。若分散相体积大于74.02%，乳状液就会发生破坏或变型。若水相体积占总体的26—74%时，O/W和W/O型乳状液均可形成，若<26%，则只能形成W/O型；若>74%，则只能形成O/W型。橄榄油在0.001N KOH水溶液中的乳状液就服从这个规律[4]。

但是，分散相液珠不一定是均匀的球（图8.1a），多数情况下是不均匀的（图8.1b），有时甚至呈多面体（图8.1c）。于是，相体积和乳状液类型的关系就不能限于上述范围了。在图8.1(b)及(c)的情形中，内相体积可以大大超过74%。当然，制成这种

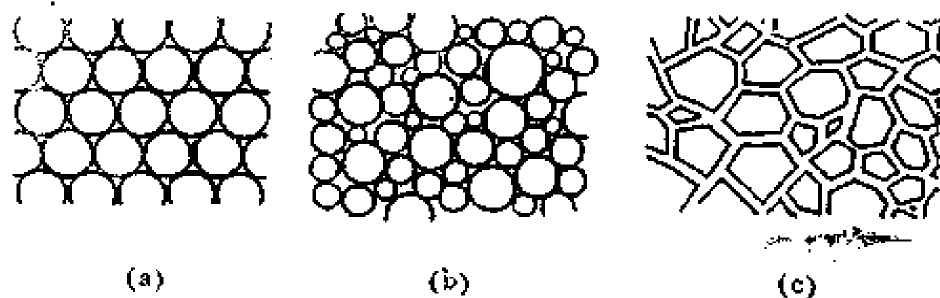


图8.1　乳状液的几种形态

稳定的乳状液是不容易的，需要使用相当量的、适当的高效乳化剂。

（2）乳化剂分子构型　乳化剂分子在分散相液滴与分散介质间的界面形成定向的吸附层。经验表明，钠、钾等一价金属的脂肪酸盐作为乳化剂时，容易形成水包油型乳状液，而钙、镁等二价金属皂则易形成油包水型乳状液。由此，提出乳状液类型的“定向楔”理论，即乳化剂分子在界面定向吸附时，极性头朝向水相，碳氢链朝向油相。自液珠的曲面和乳化剂定向分子的空间构型考虑，有较大极性头的一价金属皂有利于形成O/W型乳状液，而有较大碳氢链的二价金属皂则有利于形成W/O型乳状液，乳化剂分子在界面的定向排列就像木楔插入内相一样，故名曰“定向楔”理论。此理论与很多实验事实相符，但也常有例外，如银皂作乳化剂时，按此理论本应形成O/W乳状液，实际却为W/O型。另外，此理论在原则上亦有不足之处。乳状液液滴的大小比起乳化剂分子来要大得多，故液滴的曲面对于在其上定向的分子而言，实际上近于平面，因而分子两端的大小与乳状液的类型就不甚相关了；再者，钠、钾皂的极性头（$-COO^-Na^+$、K^+）的截面积实际上比碳氢链的截面积小，但却能形成O/W乳状液，这也是与理论不符之处。

（3）乳化剂的亲水性　经验表明，易溶于水的乳化剂易形成O/W乳状液；易溶于油者则易形成W/O乳状液。这一经验规律有相当大的普遍性。“定向楔”理论不能说明的银皂为W/O乳状液的乳化剂，可自此经验规律得到解释。这种对溶度的考虑推广到乳化剂的亲水性（即使都是水溶性的，也有不同的亲水程度），就是所谓HLB（亲水-亲油平衡）值。HLB值是人为的一种衡量乳化剂亲水性大小的相对数值（在第十章第二节中将较详细讨论），其值越大表示亲水性越强。例如，油酸钠的HLB值为18，甘油单硬脂酸酯的HLB值为3.8，则前者的亲水性要大得多，是O/W乳状液的好乳化剂，而后者是W/O乳状液的乳化剂。

从动力学观点考虑，可以认为在油/水界面膜中，乳化剂分子的亲水基是油滴聚结的障碍，而亲油基则为水滴聚集的障碍。因此，若界面膜乳化剂的亲水性强，则形成O/W乳状液；若疏水性强则形成W/O乳状液[5]。

(4)乳化器材料性质　乳化过程中器壁的亲水性对形成乳状液的类型有一定影响。一般情况是，亲水性强的器壁易得到O/W乳状液，而疏水性强者则易形成W/O乳状液。例如，用煤油、变压器油及石油为油相，蒸馏水及表面活性剂水溶液为水相，在玻璃和塑料容器中搅拌、乳化，得到表8.2中的结果[6]。自此结果可以看出，乳状液的类型和液体对器壁的润湿情况有关。一般说来，润湿器壁的液体容易在器壁上附着，形成一连续层，搅拌时这种液体往往不会分散成为内相液珠。Davies用玻璃、聚四氟乙烯以及有机玻璃等材料制成乳化器，对乳状液的类型及变型进行了研究，也发现材料亲水性对形成乳状液的类型有影响[7]。

表8.2　器壁性质对乳状液类型的影响

水相 \ 油相 / 容器	煤油		变压器油		石油	
	玻璃	塑料	玻璃	塑料	玻璃	塑料
蒸馏水	O/W	W/O	O/W	W/O	O/W	W/O
0.1N油酸钠	O/W	O/W及W/O	O/W	W/O	—	—
0.1%环烷酸钠	O/W	O/W	O/W	W/O	O/W	W/O
2%环烷酸钠	O/W	O/W	O/W	O/W	O/W	O/W

8.4　乳状液的稳定性

经验告诉我们，两种纯的、相互不混溶的液体不能形成稳定的乳状液，即使经混合搅拌后，很快就会分成两层，很难说液体

中何者是内相、何者是外相。要想得到内、外相分明的、稳定的乳状液，就需要加入第三者，一般即表面活性剂或高分子物质。虽然影响乳状液这种分散体系的因素非常复杂，但我们可以对其中的一个主要方面，即界面膜的作用，作更多的考虑；因为乳状液的稳定与否，与液滴间的聚结密切相关，而界面膜则是聚结的必由之路。下面即（主要）联系界面性质，讨论影响乳状液稳定性的一些因素。

1． 乳状液是热力学不稳定体系　为了得到乳状液，就要把一种液体高度分散于另一种液体中，这就大大地增加了体系的界面，也就是要对体系作功，增加体系的总能量；这部分能量以界面能的形式保存于体系中，这是一种非自发过程。相反，液珠聚结，体系中界面减少（亦即体系自由能降低）的过程才是自发过程。因此，乳状液是一种热力学不稳定的体系。

为了尽量减少这种不稳定程度，就要降低油/水界面张力，达到此目的的有效方法是加入表面活性剂。例如煤油与水的界面张力，一般在 40 达因/厘米以上，如在其中加入适当的表面活性剂，则界面张力可降至 1 达因/厘米以下。显然，对于此种体系，把油分散于水中（或相反）就容易得多；自界面张力降低之程度看，所需要做的功比无表面活性剂时甚至可减少 100 倍以上，分散了的液珠再聚结也就相对困难些。但无论如何，对于乳状液体系，总是存在相当大的界面，从而也就有一定量的界面自由能，这样的体系总是力图减小界面积而使能量降低，最终发生破乳、分层。

总之，界面张力的高低主要表明了乳状液形成之难易，并非乳状液稳定性的必然的衡量标志。

2． 油/水界面膜的形成　在油/水体系中加入表面活性剂后，在降低界面张力的同时，根据 Gibbs 吸附定理（见第三章），表面活性剂必然在界面发生吸附、形成界面膜。此界面膜具有一定强度，对分散相液珠有保护作用，使其在相互碰撞时不易聚

结。

与表面吸附膜的情形相似，当表面活性剂浓度较低时，界面上吸附分子较少，界面膜的强度较差，所形成的乳状液稳定性亦较差。表面活性剂浓度增高至一定程度后，界面膜即由比较紧密排列的、定向的吸附分子组成，膜的强度相应较大，乳状液珠聚结时所受到的阻力较大，故形成的乳状液稳定性较好。大量事实说明此种规律确实存在：用表面活性剂作为乳化剂时，需要加入足够量，才能有最佳乳化效果。当然，对于不同的表面活性剂，达到最佳乳化效果所需之量不同，效果也不同，这就与其形成的界面膜强度有关。一般而言，吸附分子间相互作用较大者，则形成界面膜的强度较大；相互作用较小时，则膜强度亦较小。

自表面活性剂水溶液的表面吸附膜的研究，发现在表面膜中如有脂肪醇、脂肪酸及脂肪胺等极性有机物同时存在，则表面活性（如降低溶液的表面张力、起泡性能等）大大增加，膜强度大为提高（表现于表面粘度增大）。实际上此种情况在不纯的商品表面活性剂的性质研究中早已发现。如十二烷基硫酸钠，经过提纯的产品，cmc 为 $8\times10^{-3}M$，在此浓度时的表面张力约为38达因/厘米。一般商品中常混有少量十二醇，cmc 大为降低，而表面张力约可下降到22达因/厘米。若在纯品中加入少许十二醇，也有相同性质表现，并且发现此混合物溶液的表面粘度及起泡力大大增加。此种情况表明表面膜的强度增加，不易破裂。

根据上述结果，人们认为：在表面吸附层中表面活性剂分子（或离子）与醇等极性有机物相互作用，形成“复合物”，增加了表面膜的强度。基于此种概念，推广于油/水界面，发现情况相似。例如用下列各组乳化剂，皆可制得比较稳定的乳状液：十六烷基硫酸钠与胆甾醇，十二烷基硫酸钠与月桂醇，脂肪酸盐（水溶性的）与脂肪酸等等。总之，混合乳化剂的特点，是其组成中有一部分是表面活性剂（水溶性），另一部分是极性有机物（油溶性），其分子中一般含有—OH、—NH_2、—COOH 等能

与其它分子形成氢键的基团。混合乳化剂中的两组分在界面上吸附后即形成"复合物"，定向排列较紧密，界面膜为一混合膜，

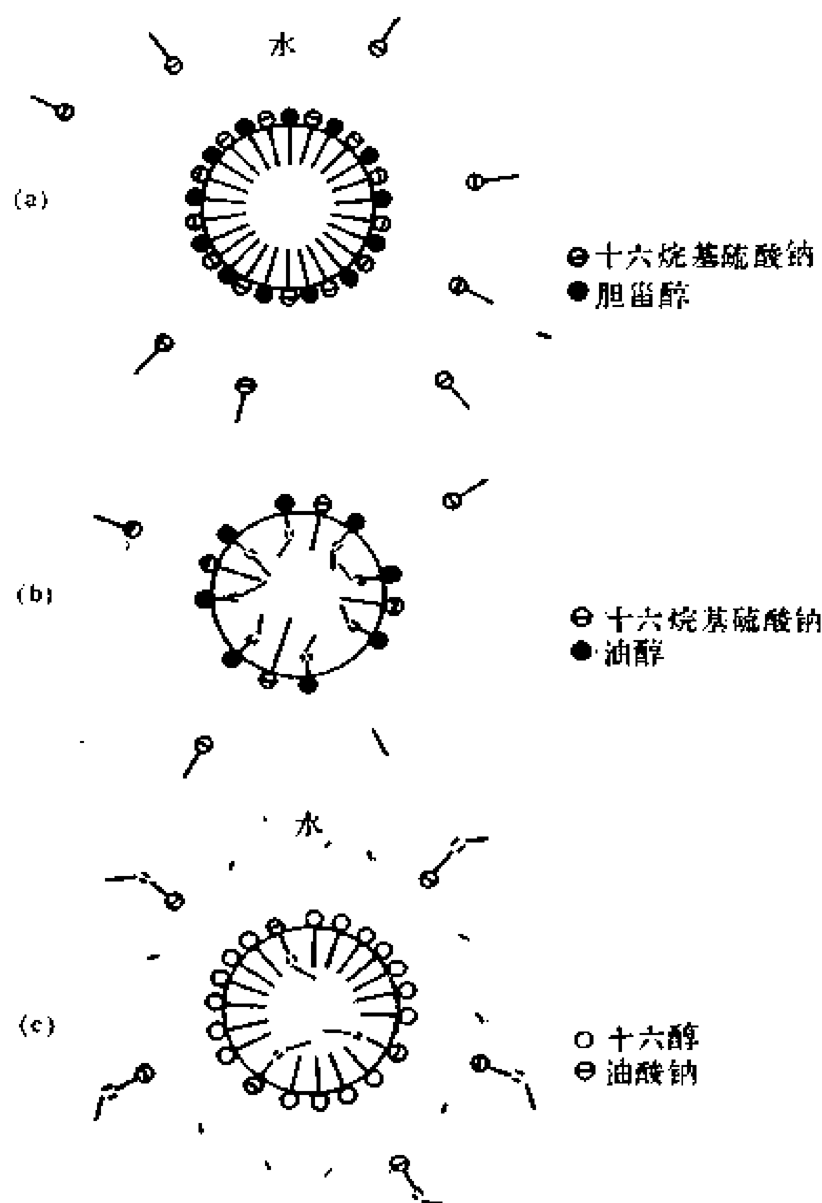


图8.2　乳状液中油/水界面"复合物"的形成示意图
(a)排列最紧密，形成良好的乳状液；(b)排列松散，形成的乳状液较差；(c)排列较紧密，形成的乳状液中等。

具有较高的强度，如图8.2(a)所示的情况。此种混合膜的强度亦随两组分亲油基结构不同而异。图8.2(b)、(c)即示出两种界面

分子定向排列不十分紧密的情形[8]。特别是在(b)中，由于油醇比十六烷基硫酸根更易吸附，碳氢链中间又有一双键，因而定向分子排列很不紧密。这种油溶性极性有机物与水溶性表面活性剂形成界面"复合物"的情形，在油溶性表面活性剂与水溶性表面活性剂构成的混合乳化剂形成乳状液时亦存在。图 8.3 示出 Tween 40(失水山梨醇单棕榈酸酯聚氧乙烯醚）与 Span 80(失水山梨醇单油酸酯）的混合乳化剂在乳状液中油/水界面上的可能的分子定向排列状态（示意）[9]。

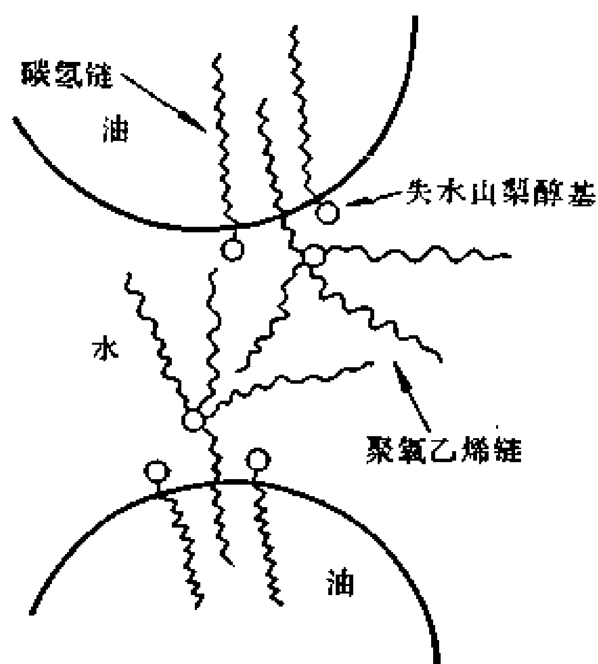


图8.3 油/水界面上Span 80与Tween 40形成络合物

分子间较强烈的相互作用之结果，表现于：(1)界面张力降低更甚。例如，当甲苯与 0.01M $C_{16}H_{33}SO_4Na$ 水溶液的混合体系中十六醇的量增加时，界面张力不断下降，甚至达到接近于零的程度（图 8.4）[7]。苯与油酸钾水溶液体系中加入正己醇亦有类似情况（图8.5）[10]，界面张力降至极低值有利于乳化。(2)界面张力之降低即意味着界面吸附增加（根据 Gibbs 吸附定理），因而形成更紧密的分子排列，也就大大增加了界面膜的强度，这对防止液珠的聚结，增加乳状液的稳定性有很大作用。(3)对于离子表面活性剂而言，促进界面吸附之结果，有可能增加液珠所带电荷，有利于乳状液的稳定。

自上述情况可以看出，使用混合乳化剂形成界面"复合物"，是提高乳化效率、增加乳状液稳定性的一种有效方法。实际上，这也是人们在实践中经常应用的原则：用混合乳化剂所得的乳

状液常比用单一乳化剂所得者更稳定；混合表面活性剂的表面活性比单一表面活性剂往往要优越得多。

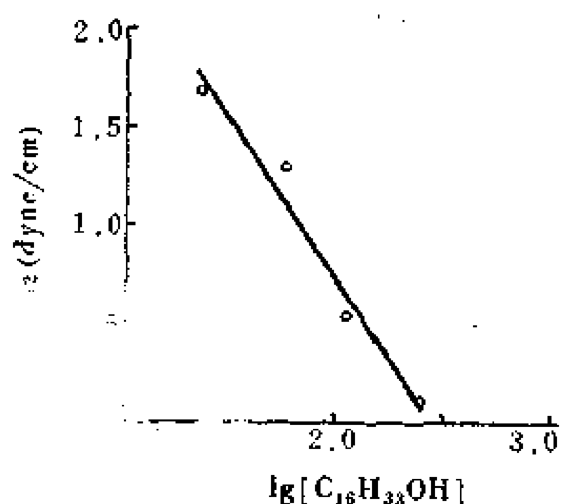


图8.4 十六醇的甲苯溶液对0.01M $C_{16}H_{33}SO_4Na$溶液的界面张力(20℃)

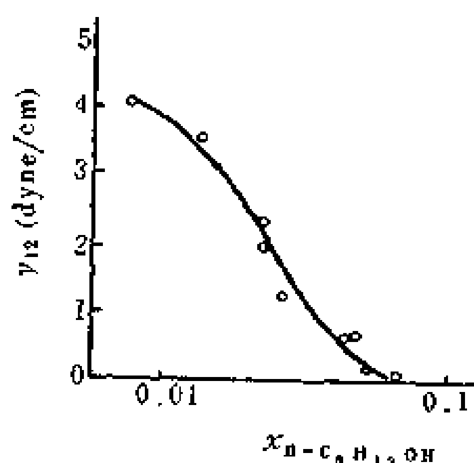


图8.5 正已醇的苯溶液对0.01M油酸钾溶液的界面张力(水相中有0.5M KCl)

3. 界面电荷的影响 大部分稳定的乳状液液滴都带有电荷。以离子表面活性剂作为乳化剂时，乳状液液滴的带电更是必然的——表面活性剂在界面吸附时，碳氢链（或其它非极性基团）插入油相，极性头在水相中，其无机离子部分（如Na^+,Br^-）电离，形成扩散双电层。

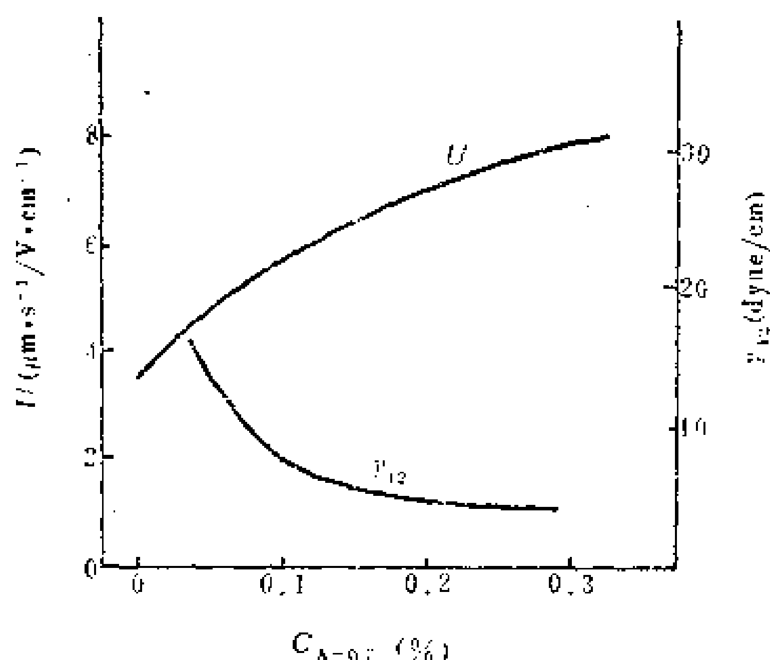


图8.6 石蜡油滴在二(2-乙基-已基)琥珀酸酯磺酸钠水溶液中的淌度及二相间的界面张力(25℃)

由于在一个体系

中乳状液液滴带有相同符号的电荷，故当液滴接近时就相互排斥，从而防止聚结，提高了乳状液的稳定性。

对于以离子表面活性剂为乳化剂的乳状液，表面电荷密度必然与表面活性离子的吸附量成正比，在实验上即表现为与界面张力的降低有关。图 8.6 示出液滴电泳速度(以淌度表示)和界面张力随表面活性剂浓度基本相应的变化关系。界面电荷密度越大，就表示界面膜分子排列得越紧密，于是界面膜强度也将越大。这种因素和界面带电因素一起，都有防止液珠聚结的能力，从而提高了乳状液的稳定性。

4. 粘度的影响　乳状液分散介质的粘度越大，则分散相液珠运动的速度越慢，有利于乳状液的稳定。因此，许多能溶于分散介质中的高分子物质常用作增稠剂，以提高乳状液的稳定性。当然，高分子物质的作用并不限于此，往往还能形成比较坚固的界面膜（例如蛋白质即有此种典型作用）。

5. 固体粉末作为乳化剂[3,11]　许多固体粉末，如碳酸钙、粘土、炭黑、石英、金属的碱式硫酸盐、金属氧化物（以及水合氧化物）以及硫化物等，可以用作乳化剂。固体粉末只有存在于油/水界面上，才能起到乳化剂的作用（与表面活性剂相似，只有吸附于界面时才起作用）。

固体粉末是存在于油相、水相还是在它们的界面上，取决于油、水对固体粉末润湿性的相对大小。若固体粉末完全被水润湿，则在水中悬浮；完全被油润湿，则在油中悬浮。只有当粉末既能被水、也能被油所润湿（如图 8.7 所示）才会停留在界面上。此时，各界面张力与接触角 θ 的关系如下：

$$\gamma_{SO}-\gamma_{SW}=\gamma_{OW}\cos\theta \tag{8.3}$$

式中，γ_{SO}、γ_{SW} 及 γ_{OW} 分别为固（体)/油、固/水及油/水界面张力，θ 为在水相方面的接触角。

当 $\theta<90°$时，$\cos\theta>0$，则 $\gamma_{SO}>\gamma_{SW}$，固体的大部分在水相中。

当 $\theta>90°$时，$\cos\theta<0$；则$\gamma_{SO}<\gamma_{SW}$，固体的大部分在油相中。

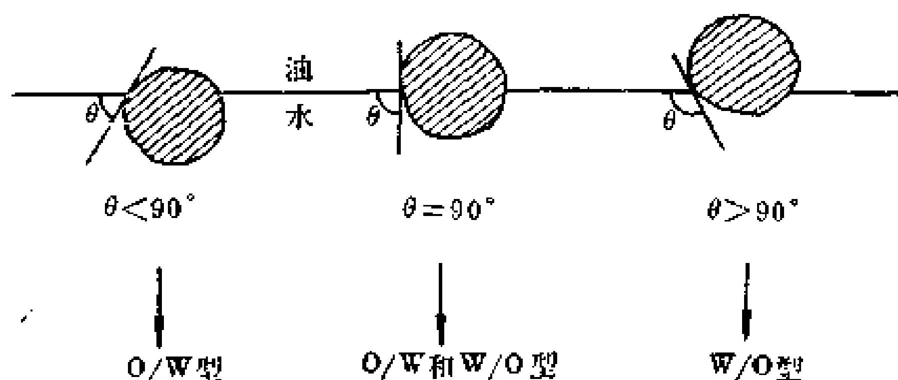


图8.7 固体粉末的润湿性与乳状液类型

当 $\theta=90°$时，$\cos\theta=0$；则$\gamma_{SO}=\gamma_{SW}$，固体在水相和油相中各占一半。

形成乳状液时，油/水界面的面积越小越好。显然，只有固体粉末大部分在外相中才能满足这个要求。换句话说，润湿固体较多的那种液体在形成乳状液时构成外相。因此，当$\theta<90°$时得O/W乳状液，$\theta>90°$时得W/O乳状液，$\theta=90°$时则得不到稳定的乳状液。

上述原则在实践中已得到充分的证实：对于煤油(或石油、苯等）与水的体系，铁、铜、镍、锌、铝等金属的碱式硫酸盐以及二氧化硅、氢氧化铁等易为水所润湿的固体粉末可形成O/W乳状液；而炭黑、松香等易为油所润湿的固体粉末，则形成W/O乳状液。

若用表面活性剂处理固体粉末，可以改变其乳化作用性质。例如用$BaSO_4$作为粉末乳化剂时，若先用十二烷基硫酸钠处理（控制性吸附)后，则得到较稳定的W/O乳状液，固体上的接触角θ约为120°。若用 0.001M $C_{11}H_{23}COONa$溶液(在pH 12时)处理，则得到O/W乳状液，此时的接触角θ约80°。实验结果与润湿接触角的上述理论分析相符。

固体粉末作为乳化剂的作用，显然是由于聚集于界面的粉末形成了坚固、稳定的界面膜。此种界面膜与前述的表面活性剂吸附于界面所形成的界面膜相似，即膜分子排列紧密使得膜性质接近于固体时，得到的乳状液就很稳定。

上面讨论了一些与乳状液有关的因素。事物是复杂的，对具体情况要作具体分析。并不是所有这些因素在同一个具体的乳状液实例中都存在，更不能说各种因素都同样重要。根据大量实践结果的分析，在所述各种因素中，界面膜的形成与强度是乳状液稳定性的主要影响因素。对于应用表面活性剂作为乳化剂的体系而言，与界面膜的性质有相辅相成作用的一种性质为界面张力。界面张力降低的同时，界面膜中的分子排列趋于紧密，膜强度增大，有利于乳状液的形成和稳定。如果表面活性剂是离子型的，则在界面上的吸附成为油珠所带电荷的主要来源(主要是对 O/W 乳状液而言)，构成增加稳定性的另一因素。由此看来，乳化剂在界面上的吸附与影响乳状液稳定性的许多因素有重要关系。故欲得比较稳定的乳状液，首先应考虑乳化剂在界面上的吸附性质：吸附强者，界面浓度大，界面张力降低较多，界面分子排列紧密，相互作用强，因而界面膜强度大，形成的乳状液较稳定；吸附弱、分子间作用弱者，则反之。总之，提高乳状液的稳定性主要应从增加膜强度来考虑，破乳也要从减弱膜强度来考虑，其次再考虑其它影响因素。可见，研究界面混合膜的形成与性

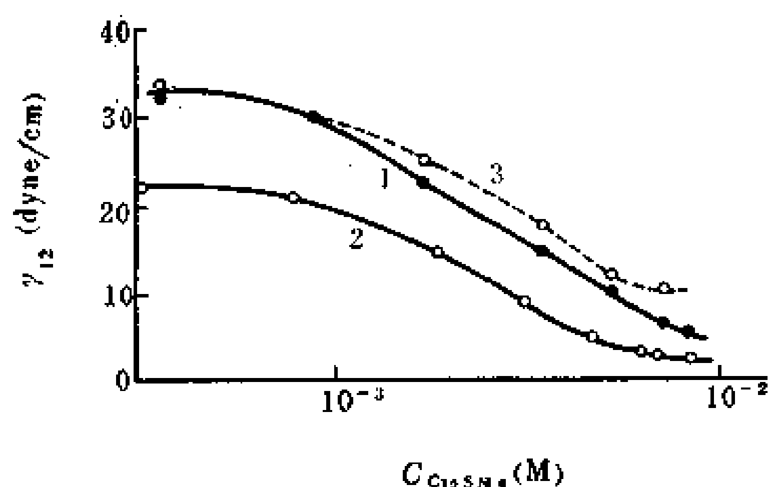


图8.8 $C_{12}H_{25}SO_4Na$及$C_{18}H_{37}OH$ 浓度对界面张力之影响 1. 轻石油；2. 轻石油+0.4%$C_{18}H_{37}OH$；3. 轻石蜡油。

质是相当重要的，因为混合乳化剂往往有很好的表面活性，能形成较坚固的界面膜。除混合表面活性剂的界面混合膜之外，高分子物质（或者甚至固体粉末）和表面活性剂的混合膜似乎也是很值得研究的课题。

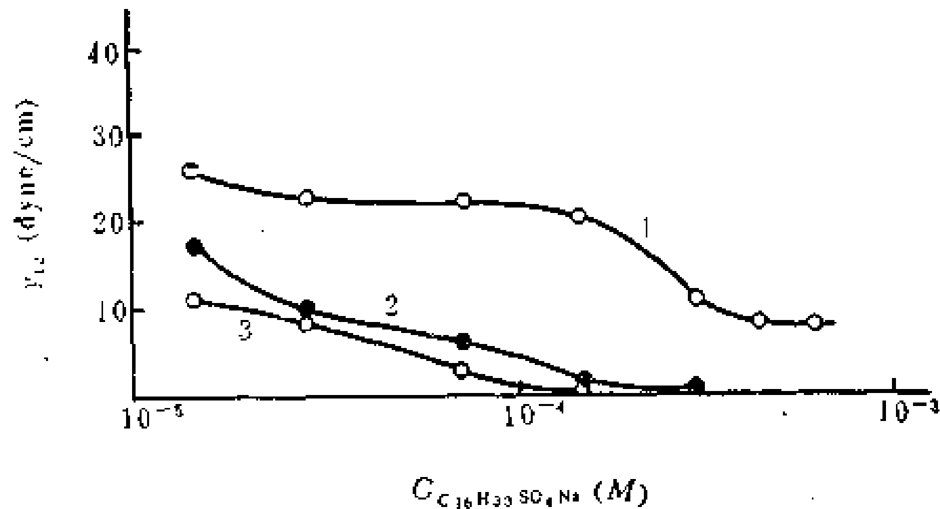


图8.9 $C_{16}SNa$及$C_{18}H_{37}OH$浓度对界面张力之影响

1. 轻石油；2及3. 轻石油+0.4%$C_{18}H_{37}OH$(分别陈化1及2小时)

对于乳状液稳定性的影响因素，一般不大考虑油相组成的影响。实际上，作为分散相的油相，其组成对乳状液的稳定性是有影响的，有时甚至是决定性的影响[12,13]。例如，烷烃作为分散相，若其中含有十八醇($C_{18}H_{37}OH$)时，以十二烷基硫酸钠或十六烷基硫酸钠作为乳化剂所制得的O/W乳状液比无十八醇时稳定得多。图8.8及8.9示出有表面活性剂

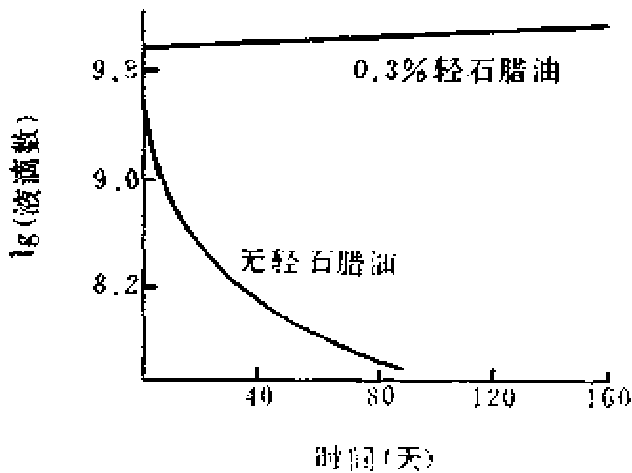


图8.10 少量轻石蜡油（在轻石油中）对乳状液稳定性的影响

1. 0.3%轻石蜡油； 2. 无轻石蜡油。

$C_{12}SNa$浓度：0.23%；

十二烷基硫酸钠（$C_{12}SNa$）及十六烷基硫酸钠（$C_{16}SNa$）存在的油水体系的界面张力。

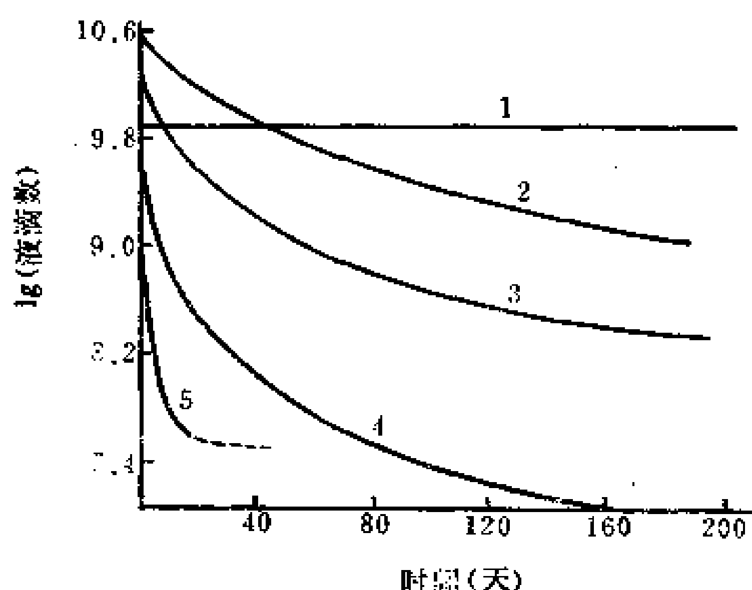


图8.11　油分散相及$C_{12}SNa$浓度对乳状液稳定性之影响　1．轻石蜡油，0.27%$C_{12}SNa$；2．轻石油(120—160℃)，0.27%$C_{12}SNa$；3．油同2，2.9%$C_{12}SNa$；4及5．轻石油(60—80℃)，$C_{12}SNa$分别为0.27%及2.9%。

自图可以看出，在体系中加入少量十八醇后，界面张力下降很多，特别是对于含$C_{16}SNa$的体系，界面张力降至不可测量的程度。这样，乳化必然容易进行，而且能得到稳定的乳状液。事实表明正是如此[17]（$C_{18}H_{37}OH$ 不溶于水，而是溶于油相中）。

油分散相中含有极性有机物（例十八醇）时，在界面上可能与溶于水的表面活性剂形成界面复合物，因而对乳状液的稳定性有利。有趣的是在较短链的脂肪烃中加入少量较长链的脂肪烃，则形成的乳状液要比原来的短链脂肪烃稳定得多。图 8.10 示出一种轻石油（沸程 60—80℃）和0.23%$C_{12}SNa$ 水溶液形成的乳状液稳定性。轻石油中加入少量(0.3%）石蜡油以后，稳定性大为增加。

实际上，短链脂肪烃形成的乳状液总不如长链脂肪烃的乳状液稳定，图 8.11 即示出此种规律。轻石蜡油烃的分子量最大，形成的乳状液最稳定；沸程为60—80℃的轻石油烃分子量最小，所形成的乳状液最不稳定。而轻石蜡油形成的乳状液的稳定性表现在不论用 $C_{16}SNa$(0.05%)或是 $C_{12}SNa$(0.27%)作为乳化剂，乳状液放置二百天以上（液滴数目）仍无明显变化。

以上所述结果，可以解释为烷基硫酸钠与长链油分子（及十

八醇）在界面相互作用，形成了更结实的界面膜，不仅能防止油滴的聚结，而且妨碍了油滴由于分子扩散而长大的趋势（即由于短链油分子在水相中的扩散，小油滴消失而大油滴变得更大）。

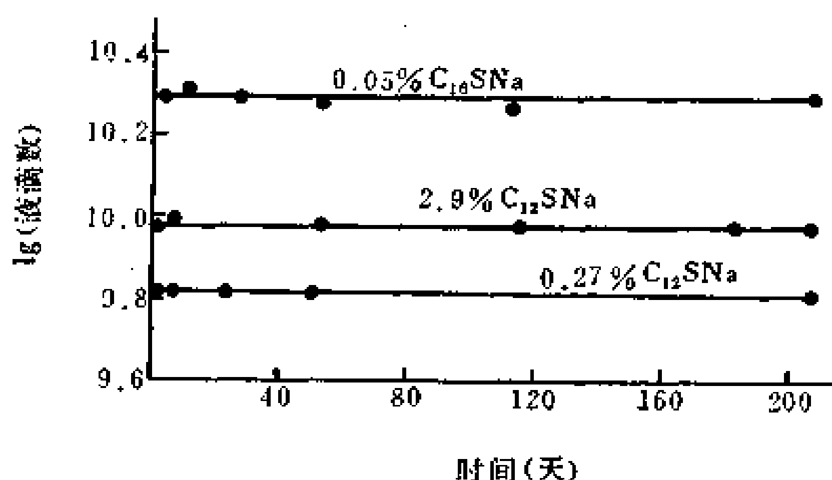


图8.12 轻石蜡油乳状液的稳定性

1. 0.05% $C_{16}SNa$； 2. 2.9% $C_{12}SNa$； 3. 0.27% $C_{12}SNa$。

8.5 破 乳

在很多情形中，我们希望得到稳定的乳状液，但在某些情况下，反而希望稳定的乳状液发生破坏，即破乳。最常见者如原油的W/O乳状液的破乳，羊毛洗涤废液的O/W乳状液的破乳等。

乳状液是一种热力学不稳定体系，最终平衡应该是油水分离、分层，破乳是其必然结果。但此种结果一般不易很快实现，如何使破乳很快发生，就成为需要我们很好研究的课题。

一般的破乳方法，大致可分为物理机械方法和物理化学方法两类：

1. 物理机械方法[14] 常用的有电沉降、超声、过滤等方法。电沉降是经常应用的方法，主要用于W/O乳状液的破乳。例如，应用于油田原油的破乳，以达到脱水、脱盐的目的；一些燃料油的脱水也采用此种方法。与静电除尘法相似，此法用高压静

电场（电压约数十千伏）使油中的水珠聚结。电沉降法亦可用于O/W乳状液的破乳，但效率不高。此时油珠在电场中并非互相聚结，而是发生电泳，至电极处才聚结破坏。

超声破乳则需要掌握适当条件，因超声分散也是形成乳状液的一种有效手段。一般是使用强度不大的超声进行破乳。与此相似，有时甚至对乳状液加以轻微振摇或搅拌也可以导致破乳。

通过多孔性材料（分散相能优先润湿者）的过滤可以破乳。例如，通过多孔玻璃板或压紧的硅藻土或白土板的过滤，可以使油田乳状液的水分降低到0.2%，此即滤板为水选择性地润湿，因而有较好的分离效率[15]。

加热乳状液也常用作破乳的简便方法。虽然从乳状液稳定的基本原理考虑，提高温度对于乳状液珠的双电层以及界面吸附没有多少影响。但若自分子热运动（以致布朗运动）的加剧考虑，则提高温度有助于液珠的聚结。此外，提高温度会使体系的内部粘度及界面粘度显著降低，从而降低了乳状液的稳定性，使破乳易于实现。

2. 物理化学方法 这主要是改变乳状液体系的界面性质，使之由比较稳定变为比较不稳定，从而易于发生破乳。

对于以脂肪酸皂作为乳化剂的乳状液，加入无机酸（如盐酸、硫酸）以后，皂则被破坏生成自由脂肪酸，失去乳化作用，即易破乳。乳状液中加入适量易使其变型的试剂亦可实现破乳。例如，以脂肪酸钠（钾）为乳化剂的乳状液中加入少量多价金属盐（如Ca、Mg、Al盐）后，即可能发生破乳。

加入某些表面活性剂，也可以达到破乳的目的。例如，对于W/O型的原油乳状液，分析其稳定的原因，主要是由于水滴界面存在皂类、胶质、树脂等表面活性物质，并且还有沥青质的胶态粒子以及微晶蜡等物，皆可起乳化剂的作用，因而乳状液比较稳定。

针对这些原因，能使原油破乳的表面活性物质，应该具有下

列特性：

(1)能将原有的乳化剂从界面上顶替出来，而加入的表面活性剂又不能形成牢固的界面（保护）膜。

(2)使固体粒子所稳定的乳状液破坏的表面活性剂，也应能使固体粒子为一相（水或油）所完全润湿，因此易于脱离界面而进入一相内部，从而破坏了保护层。

(3)加入的表面活性物质能使沥青质等胶态物分散，将它们从界面上除去。

总之，就是要求加入的表面活性剂（物质）能强烈地吸附于油/水界面，顶替原来牢固的保护层，而新界面膜的强度大为降低，保护作用减弱，有利于破乳。

实际应用的原油破乳剂很多，往往因不同地区的原油性质的较大差异而有所不同。现时常用的原油破乳剂多为聚醚型表面活性剂（参看第二章），如Pluronic类和Tetronic类的聚醚，特别是以多乙烯多胺作为引发剂、用环氧乙烷及环氧丙烷作多段整体聚合而成的、分子量相当大的聚醚表面活性剂。自分子结构上考虑，这类物质吸附于界面上时，由于分子上分支甚多，极性基团（聚氧乙烯链）及非极性部分（聚氧丙烯链）皆甚大，后者还含有"醚键"的氧原子，且用于破乳的量又不大。可以预料吸附分子大致是"平躺"于界面上，分子间不易排列紧密，界面层厚度不大，分子间作用也不太强，故膜强度较差易于破乳。

8.6 微乳状液[16-18]

微乳状液一词，是由Schulman等人所提出的[18]。前文已述乳状液的一个特点是，其分散相质点的大小都在0.1μm以上，所以除极少数情况（分散相与分散介质的折光率相同）外，一般皆为乳白色、不透明的分散体系。在本世纪四十年代，Schulman等人研究浓乳状液时，发现当表面活性剂的用量比较大，并有相当大量的极性有机物（如醇类）存在时，可以得到透明的（或近

于透明的)“乳状液”。以后的工作确定出这种“乳状液”的分散相质点非常小(<0.1μm,甚至小到数十埃),故称之为微乳状液。实际上,微乳状液早已应用于生产中,早期的一些地板抛光蜡液、机械切削油等,均为微乳状液。至六十年代以后,微乳状液在石油开采中作为“胶团溶液”用于提高采收率,有比较好的效果,目前仍在继续研究中。

1. 微乳状液的形成

如果在苯或十六烷中加入相当量的油酸(大约10%),再以KOH水溶液中和、搅拌均匀,则得到浑浊的乳状液;然后再于搅拌下逐渐加入正己醇,至一定量后可得透明液体。其稳定性极高,分散质点的大小在一般显微镜下不可分辨,此即一微乳状液。将石油、戊醇、石油磺酸盐等与水一起混合亦可得到稳定的“胶团溶液”(微乳状液)。

由此可见,微乳状液的形成一般有一较普遍的规律,即除油、水主体及作为乳化剂的表面活性剂外,还须加入相当量的极性有机物(一般为醇类)。而且,表面活性剂及极性有机物的浓度相当大。此种极性有机物称为微乳状液体系中的辅助表面活性剂。微乳状液就是由油、表面活性剂、辅助表面活性剂和水所组成。

2. 微乳状液的性质

微乳状液为透明的分散体系,多数有乳光,但在显微镜下观察不到质点。由此可知,其质点大小在0.1—0.2μm以下。列在表8.1中的质点大小为0.05—0.1μm及0.05μm以下的乳状液,其外观呈灰色半透明或透明状,此种体系实际就是微乳状液。如果再进一步观察透射光及反射光的颜色,则可发现乳状液的透射光及反射光均无颜色,而微乳状液的外观为灰色半透明者,其透射光为红色,反射光为蓝色。透明的微乳状液,其透射光及反射光则皆无色。

根据光散射、超离心沉降及电子显微镜等方法对一些微乳状液的研究,发现质点都很小(<0.1μm),而且大小比较均匀。例

如用电子显微镜观察醇酸树脂的微乳状液时，发现分散度越大（即质点越小）时，质点大小的分布越均匀；大小为0.03μm时，所观察到的质点均为同样大小的圆球。一般的乳状液则为分散度很不均匀的体系，质点大小相差非常悬殊。

微乳状液的导电性能，一般与乳状液相似。水为分散介质的微乳状液，其导电性较好；油为分散介质者则较差。

微乳状液的稳定性很高，放置长时间不分层、不破坏，用普通离心机亦不能使之分层，故一般可用离心机以鉴定、区分乳状液与微乳状液。

在微乳状液体系中，油/水界面张力往往低至不可测量。例如，在图8.5中所示的水和苯的体系中，如水中的油酸钠浓度为0.01M，氯化钾浓度为0.5M，而在油(苯)中加入正已醇，则界面张力自未加正己醇时的大于4达因/厘米降至不可测量的数值；当正己醇的摩尔分数（在苯中）近于0.1时，微乳状液形成，整个混合体系变为透明，此时的油/水界面张力已无物理意义。

我们可以把微乳状液、乳状液及胶团溶液的一些性质，列于表中并加以比较，以便了解微乳状液的本质（表8.3）。

自上述性质可见，微乳状液是一种介于一般乳状液与胶团溶液之间的分散体系。乳状液中，如表面活性剂之量增加到一定程度，并加入一定量的辅助表面活性剂，则形成微乳状液。在浓胶团溶液中，常可溶解相当量的油（或水）而形成微乳状液（实际上即是膨胀了的或加溶了的胶团溶液）。所以，微乳状液具有乳状液和胶团溶液的性质，可以说是一种过渡中间物。这里充分表现出自然辩证法的规律："一切差异都在中间阶段融合，一切对立都经过中间环节而互相过渡"。由此看来，在差异很大的乳状液和胶团溶液之间，并无绝对分明和固定不变的界限，"除了'非此即彼'，又在适当的地方承认'亦此亦彼'，并且使对立互为中介"。可以说微乳状液即为"亦此亦彼"，即又是胶团溶液，又是乳状液，为有差异的胶团溶液和乳状液互相过渡的产物。

表8.3 乳状液、微乳状液及胶团溶液的性质比较

性质＼体系	乳状液	微乳状液	胶团溶液
分散度	粗分散体系，质点>0.1μm，显微镜可见，有的甚至肉眼可见。一般质点大小不均匀。	质点大小大致在0.01—0.1μm间，显微镜不可见。一般质点大小均匀。	胶团大小一般<0.01μm，显微镜不可见。
质点形状	一般为球状。	球　　状。	溶液稀时为球状，浓时可呈各种形状。
透光性	不透明。	半透明至透明。	一般透明。
稳定性	不稳定，用离心机易于分层。	稳定，用离心机亦不能使之分层。	稳定，不能分层。
表面活性剂用量	可少用；不一定加辅助表面活性剂。	用量多；需加辅助表面活性剂。	超过cmc所需量即可，但加溶油或水之量多时须多加。
与油、水之混溶性	O/W型与油不混溶，W/O型与水不混溶。	与油、水在一定范围内可混溶。	未达加溶饱和量时，可溶解油或水。

3. 形成机理

一般乳状液的形成，主要是由于乳化剂在油/水界面的吸附，形成坚韧的保护膜，同时降低界面张力，使油（或水）较易分散。但无论如何仍有界面，从而有界面张力存在，故此种体系是不稳定的，总是力图使界面积减少，最后的结果是“油、水不相容”——发生分层现象。

微乳状液之所以能形成稳定的油、水分散体系，一种解释是认为在一定条件下产生了所谓负界面张力，从而使液滴的分散过程自发地进行。

没有表面活性剂存在时，一般油/水界面张力大约是30—50达因/厘米(此处的油是指一般非极性有机液体，如脂肪烃和芳香

烃等)。有表面活性剂时，界面张力下降；若再加入一定量极性有机物，可将界面张力降至不可测量的程度；此后，即形成稳定的微乳状液。由此可见：当表面活性剂及辅助表面活性剂之量足够时，油水体系的界面张力可能暂时小于零(为负值)，但负界面张力不可能稳定存在，体系欲趋于平衡，则必扩大界面，使液滴的分散度加大，最终形成微乳状液。此时，界面张力自负值变为零。此即微乳状液的形成机理。

因此，与乳状液相反，微乳状液的形成是一自发过程。质点的热运动使质点易于聚结；一旦质点变大，则又形成暂时的负界面张力，从而又必须使质点分散，以扩大界面积，使负界面张力消除，而体系达于平衡。因此微乳状液是稳定体系，分散质点不会聚结、分层。

此种大质点自动分散为小质点的情形，在实验中亦曾发现。例如，30%苯酚、3%油酸钠及67%二甲苯的混合物以水冲稀后，在放置过程中发现质点的分散度增加。有的微乳状液，置于130,000倍重力加速度的离心力场中，质点发生沉降，但不聚结，无离心力时又恢复原状。

负界面张力的说法虽有引人入胜之处，但却缺乏理论与实践的基础。界面张力本为一宏观性质，是否可以应用于质点几近于分子大小（有的大分子比微乳状液质点还大）的情况？何况，此时界面是否存在还是一个问题；而无界面，则又何谓界面张力？从另一方面看，微乳状液在一基本性质上倒是与胶团溶液相近，即似乎均是热力学的稳定体系，而且在质点大小和外观上也相似。因此，另一种机理为：微乳状液的形成，实际上就是在一定条件下表面活性剂胶团溶液对油或水的加溶结果——形成了膨胀（加溶）的胶团溶液，亦即形成了微乳状液[19]。

一般而论，有关乳状液类型的规律也可适用于微乳状液："乳化剂"较易溶于油者一般形成W/O型，较易溶于水者形成O/W型；油多者易形成油"外相"的，而水多的则往往形成水"外

相”的微乳状液。

4. **形成微乳状液所需“乳化剂”量的估计**

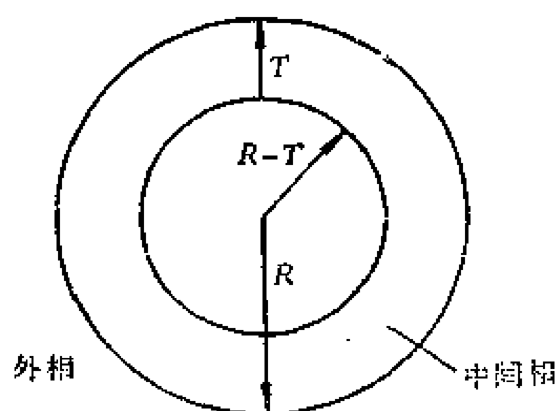


图8.13 微乳状液液滴

如果把油/水相间的中间相的厚度T（图8.13）考虑为25Å（对于在油/水界面上定向排列的“乳化剂”分子来说，这是合理的），则可估计达到微乳状液分散度时所需“乳化剂”之量。

设R为球状分散质点的半径（包括“乳化剂”中间相层在内），则中间相层与整个分散质点的体积比为

$$\left[\frac{4}{3}\pi R^3-\frac{4}{3}\pi(R-T)^3\right]\Big/\frac{4}{3}\pi R^3=1-\left(\frac{R-T}{R}\right)^3 \quad (8.4)$$

根据此式，若质点大小$(2R)$为$0.1\mu m$，此比值为0.14；若$2R=0.05\mu m$，则为0.27。由此看出，形成微乳状液所需“乳化剂”的量相当大。当然，这只是粗略的估计，而且是最大量的估计。实际上，中间相层不可能完全被“乳化剂”分子充满，还会有不少油分子和水分子参加于其中。

5. **一些应用**

微乳状液一直广泛应用于生产中，而且往往多是与乳状液联系在一起应用的。许多配方，实际上是形成乳状液；在一定条件下才能获得稳定的、高分散度体系。只有在这时，才从乳状液过渡到微乳状液。石蜡分散在水中时，如加入较大量的适当的乳化剂，可得到质点很细、近于透明的“乳状液”，用作地板上光蜡液。醇酸树脂等涂料，亦可分散成水包油型的微乳状液，作为上光剂。许多机械切削油亦都是水为分散介质的微乳状液。

最近几年，微乳状液逐渐进入石油生产领域中。如何把地下

储藏的油最大限度地开采出来，也即如何提高采收率，是石油生产中的一大问题。注水驱油是提高采收率的一个方法。但由于地层中岩砂表面粘附了石油，水不能润湿，故残油不易为水所驱出。水中加入表面活性剂后，可使岩层表面润湿，提高水洗残油的能力；但往往速度较慢，而且表面活性剂易吸附于岩石表面，使其在水中的浓度大为降低，驱油效果也不够理想。实验室及现场试验均发现，采用微乳状液效果较好。微乳状液能和水或油混溶，消除了油水间的界面张力，洗油效力最高。应用时，可只用少量；然后再以水推动此微乳状液段塞，以洗出残留石油（图8.14）。一般在微乳状液与水之间设置一段缓冲液，使高粘度的微乳状液与低粘度的水之间有一过渡（此缓冲液常采用部分水解的聚丙烯酰胺水溶液）。微乳状液就像一个活塞一样，被注入水推向有残留油的岩层中，把残油洗出。微乳状液强洗油（而又能与水相混）的能力，亦被用于清除注水井的残油，以提高岩层渗透率。



图8.14 “胶团驱油”（示意）

8.7 泡沫的形成

搅拌肥皂的水溶液可以产生泡沫。进一步的观察发现，泡沫是许多气泡被液体分隔开的体系，与乳状液体系相似，也是一种分散体系。但乳状液是一种液体被另一种不相混溶的液体分隔开来，而泡沫则是气体分散于液体中的分散体系：气体是分散相（不连续相），液体是分散介质（连续相）。由于气体与液体的密度相差很大，故在液体中的气泡总是很快上升至液面，形成以少量液体构成的液膜隔开气体的气泡聚集物，即通常所说的泡沫。泡沫在形态上的一个特点，就是作为分散相的气泡常常是多面体，而不像乳状液那样，分散相的液体经常是以液珠（球状）的形

态而存在的。

泡沫中各个气泡相交处（一般是三个气泡相交）形成所谓 Plateau 交界（图 8.15 中之 P 处）。根据 Laplace 公式（见第一章）可知，液膜中 P 处的压力小于 A 处。于是，液体会自动地从 A 处流至 P 处，结果是液膜逐渐变薄，这就是泡沫的排液过程（另一种排液过程，是液体因重力而下降，使膜变薄。但这仅在膜较厚时才有显著作用）。液膜变薄至一定程度，则导致膜的破裂、泡沫破坏。

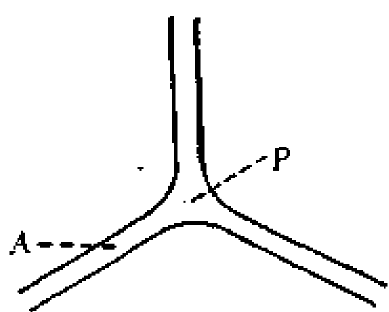


图8.15　Plateau交界（P）

根据经验，纯液体不能形成稳定的泡沫。例如纯水，只有加入肥皂或其它表面活性剂，才能形成泡沫。其它纯液体如乙醇、苯等，也不能形成泡沫。能形成稳定泡沫的液体，至少必须有两个以上组分。表面活性剂水溶液是典型的易产生泡沫的体系，蛋白质以及其它一些水溶性高分子溶液也容易产生稳定持久的泡沫。起泡液体不仅限于水溶液，非水溶液也常产生稳定的泡沫，如润滑油炼制过程中（减压蒸馏时）也常常容易起泡，造成生产操作的困难。

表面活性剂生成泡沫的能力和其它性能（如洗涤、润湿性能）并无一定关系。一般人往往认为，起泡力强的洗涤剂，其去污力也好。实际上并非如此：例如，一般非离子表面活性剂的起泡性能远不如普通肥皂，但其洗涤性能却比肥皂好。因此，不能简单地以起泡性能作为表面活性剂好坏的唯一标志。

起泡性能好的物质称为起泡剂。一般，肥皂、洗衣粉中的表面活性剂（烷基苯磺酸钠、烷基硫酸钠等）均是良好的起泡剂。但应注意，起泡剂只是在一定条件下（搅拌、吹气等）具有良好的起泡能力，形成的泡沫不一定持久。例如，上述的肥皂与烷基苯磺酸钠虽然都有良好的起泡性，但前者生成的泡沫持久性很好，而后者则较差。为了使生成的泡沫持久，常在表面活性剂配方中

加入一些辅助表面活性剂。例如，十二烷基苯磺酸钠或十二烷基硫酸钠是常用的洗涤剂，若在其中加入一些十二酰二乙醇胺（月桂酰二乙醇胺），则可得到稳定性更好的泡沫。十二烷基二甲基胺的氧化物，即 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2 \rightarrow O$，亦为一增加泡沫稳定性的表面活性剂，其效率甚至超过月桂酰二乙醇胺。此类增加泡沫稳定性的表面活性物质，称为稳泡剂。一个熟悉的实例是：经过提纯精制的十二烷基硫酸钠，其起泡性能及泡沫稳定性远比粗产品为差。原因即在于粗产品中含有相当数量的十二醇，而十二醇在此即为一有效的稳泡剂之故。

8.8 泡沫的稳定性

如上所述，讨论此问题时应将"起泡力"和"泡沫稳定性"两个概念加以区别。前者是指泡沫形成的难易程度和生成泡沫量的多少；而后者，则指生成泡沫的持久性——消泡之难易。这就是说，泡沫的稳定性就是指泡沫存在"寿命"的长短。当然，泡沫是一种热力学上的不稳定体系，就其本质而言，不可能是稳定的。通常，以"希望成为泡影"来形容与客观实际不符的主观愿望，就充分说明泡沫不稳定性之本质。泡沫的热力学不稳定性，是由于破泡之后体系液体的总表面积大为减小，因而能量（自由能）降低之故。

泡沫破坏的过程，主要是隔开气体的液膜由厚变薄，直至破裂的过程。因此，泡沫的稳定性主要决定于排液快慢和液膜的强度。

影响泡沫稳定性的主要因素，亦即影响液膜保持厚度和表面膜强度的因素，比较复杂。以下列举有关因素，作一初步分析。

1. 表面张力

如上所述，泡沫生成时，伴随着液体表面积增加，体系的能量也相应增加。泡沫破坏时，体系的能量也相应下降。因此，人们往往容易以液体的表面张力作为影响泡沫形成及其稳定性的一

个因素。在一些常见的现象里，确实可以看到表面张力的作用。例如，纯水的表面张力高，不能生成泡沫。当肥皂溶于水后，表面张力大为降低，不仅容易生成泡沫，而且相当稳定。水中加入其它表面活性物质（如丁醇）也有类似情况。但是，单纯的表面张力这一因素并不能充分说明泡沫的稳定性。如果说水因其表面张力高而不易形成泡沫；那末一些纯有机液体，如乙醇、正已烷等，它们的表面张力（在20达因/厘米左右）比纯水低得多，甚至低于肥皂水溶液，为何也不易形成泡沫？可见，对于具体事物必须作具体分析。

自能量观点考虑，低表面张力对于泡沫的形成比较有利（就是说，生成相同总表面积的泡沫，可以少作功），但不能保证泡沫有较好的稳定性。只有当表面膜有一定强度、能形成多面体的泡沫时，低表面张力才有助于泡沫的稳定。因为根据 Laplace 公式，液膜的 Plateau 交界处与平面膜之间的压差与表面张力成正比；表面张力低则压差小，因而排液速度较慢，液膜变薄较慢，有利于稳定。

很多现象均说明，液体的表面张力不是泡沫稳定性的决定因素。丁醇等醇类水溶液的表面张力（在25达因/厘米左右），可以比一般表面活性剂水溶液低（如十二烷基硫酸钠水溶液，它的最小表面张力约为 38 达因/厘米），但后者的起泡性(包括稳定性)却比醇溶液好。一些蛋白质水溶液的表面张力也比表面活性剂水溶液高，但却有较高的泡沫稳定性。

2. 表面粘度

从上述情况看来，决定泡沫稳定性的关键因素在于液膜的强度，而液膜强度主要决定于表面吸附膜的坚固性，在实验上即以表面粘度为其量度。

表 8.4 列出几种表面活性剂水溶液的表面粘度与泡沫寿命的关系。由表中可见，表面粘度较大的溶液所生成的泡沫寿命也较长。提供表中实验数据的十二烷基硫酸钠不纯，含有相当量的十二

表8.4 一些商品表面活性剂溶液(0.1%)的表面粘度、表面张力和泡沫寿命[20]

表面活性剂	表面张力，γ (达因/厘米)	表面粘度，η_s (表面泊)	泡沫寿命，t (分)
TritonX-100	30.5	—	60
Santomerse 3	32.5	3×10^{-5}	440
E607 L	25.6	4×10^{-3}	1650
月桂酸钾	35.0	39×10^{-3}	2200
十二烷基硫酸钠	23.5	55×10^{-3}	6100

表8.5 十二醇对十二烷基硫酸钠（纯）水溶液的表面粘度及泡沫寿命的影响

十二烷基硫酸钠浓度 (克/100毫升)	十二醇浓度 (克/100毫升)	表面粘度，η_s (表面泊)	泡沫寿命，t (分)
0.1	0	2×10^{-3}	69
0.1	0.001	2×10^{-3}	825
0.1	0.003	31×10^{-3}	1260
0.1	0.005	32×10^{-3}	1380
0.1	0.008	32×10^{-3}	1590
0.5	0	—	295
0.5	0.005	2.5×10^{-3}	960
0.5	0.015	2.5×10^{-3}	1100
0.5	0.025	2.45×10^{-3}	1220

醇，其水溶液具有高表面粘度与高泡沫寿命。从表中的数据亦可看出，溶液的表面张力与泡沫的稳定性并无确定相应的关系。

表8.5中的数据表明，经石油醚（或乙醚）抽提纯化后的十二烷基硫酸钠，其水溶液不具有高表面粘度及高泡沫寿命。相反，如在十二烷基硫酸钠（纯）中加入少量的十二醇（作为促泡剂、稳泡剂），可以提高泡沫的稳定性，表面粘度也同时上升。图8.16及8.17表明在月桂酸钠水溶液中加入月桂醇或月桂酰异丙醇

胺时所起的稳泡作用[21]；在加入稳泡剂后，泡沫寿命急剧增加；同时表面粘度亦相应地增加；只是在添加物浓度较大时，表面粘度的上升变得缓慢些，未与泡沫寿命相应。这可能是由于此时表面膜具有高表面屈服值和高表面压缩模数[7]；此外，溶液本身的粘度增大可能也是一种原因。

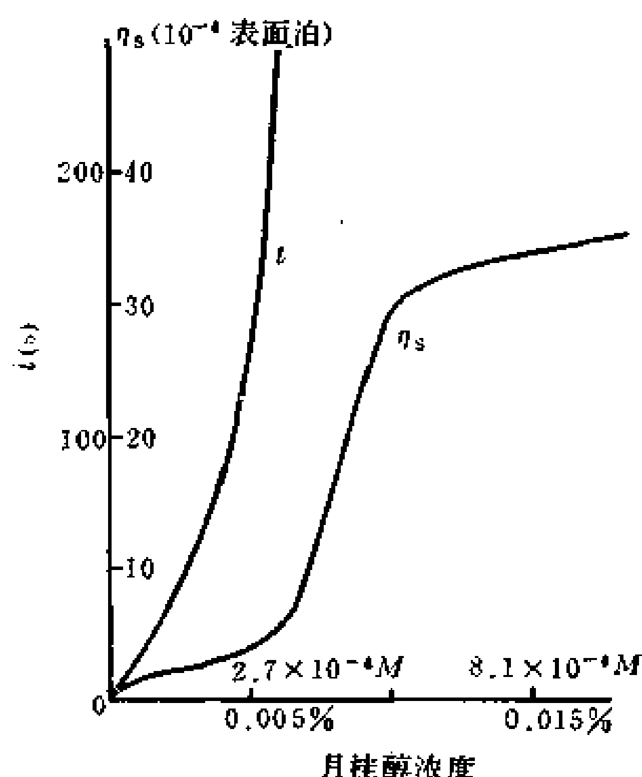


图8.16 月桂醇对0.1%月桂酸钠(pH=10)的泡沫寿命及表面粘度的影响

自上述情况分析可以看出：表面吸附膜的强度越大，则表面粘度越大，泡沫的寿命也就越长。表面膜的强度与表面吸附分子间的相互作用有关，相互作用大者膜强度亦大。一般蛋白质分子较大，分子间作用较强，故其水溶液所形成的泡沫稳定性亦比较高。一般疏水基中分支较多的表面活性剂，其分子间作用较直链者差，因而溶液的表面粘度较小，泡沫稳定性亦差。例如，不饱和烯烃硫酸化后制得的表面活性剂(SO_4基在碳氢链的中间)，其水溶液的泡沫稳定性差；而月桂酸钾、十二烷基硫酸钠等直链表面活性剂水溶液的泡沫稳定性就较好。

在月桂酸钠或十二烷基硫酸钠水溶液中，加入少量月桂醇或月桂酰异丙醇胺，表面膜的强度增大，表面粘度也增加。其原因主要是构成表面混合膜的吸附分子的密度大为增加，混合膜中的分子间相互作用较强。因为在加入月桂醇或月桂酰异丙醇胺之前，直链烷基由于极性基负电荷之间相斥，不能靠近；加入

后，由于月桂基的插入，表面上烷基的总密度增加。同时，还考虑到两种极性基之间可能有氢键结合，就更增加了两种分子间的作用。

表面吸附分子间的相互作用导致膜强度增大、从而提高泡沫寿命的情形，在正离子表面活性剂与负离子表面活性剂的混合物中表现得更为突出。例如，在0.0075M的$C_8H_{17}SO_4Na$以及$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$溶液表面上的气泡寿命

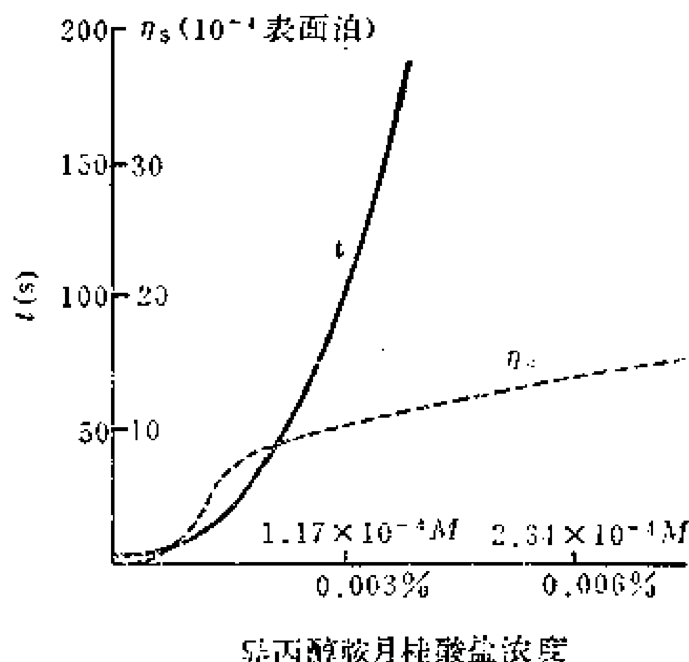


图8.17　月桂酰异丙醇胺对0.1%月桂酸钠(pH=10)的泡沫寿命及表面粘度的影响

(25℃时)分别为19及18秒，而0.0075M的$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$-$C_8H_{17}SO_4Na$(1:1)混合溶液表面上的气泡则长达26,100秒尚未破裂(此时气泡中气体已全部扩散至泡外，气泡未破而消失)[22]。由此可见，正、负离子表面活性剂之间非常强烈的相互作用，导致了高气泡寿命。此种相互作用，主要是除一般碳氢链间的疏水作用之外，还存在着正、负电荷间强烈的库仑引力。

3.　**溶液粘度**

表面粘度大，则泡沫液膜往往不易破坏，这里有双重作用：一则增加液膜表面强度，另则为使液膜二表面膜临近的液体不易排出(因表面粘度大，表面临近液体也不易流动)。由此可见，若液体本身的粘度较大，则液膜中的液体不易排出，液膜厚度变小的速度较慢，因而延缓了液膜破裂时间，增加了泡沫的稳定性。

但应注意，液体内部粘度仅为一辅助因素。若没有表面膜形

成，则即使内部粘度再大也不一定能形成稳定的泡沫。

4. 表面张力的"修复"作用

图 8.18 之(2)表明：泡沫的液膜受到冲击时，会发生局部变薄的现象。与此同时，变薄之处的液膜表面积增大，表面吸附分子的密度较前减少。这就引起表面积增大处，局部表面张力增加（自 γ_1 变为 γ_2，$\gamma_2>\gamma_1$）。于是，(1)处表面的分子就有力图向(2)处迁移的趋势，使(2)处表面分子的密度增大，从而表面张力又降至原来数值。与此同时，在表面分子自(1)处迁移至(2)处的过程中，会带动邻近的薄层液体一起迁移，结果使受外力冲击而变薄的液膜又变厚。表面张力复原（即吸附分子密度复原）与液膜厚度复原均导致液膜强度恢复，亦即表现为泡沫具有良好的稳定性，不易破坏。此种情况即所谓表面张力的"修复"作用。

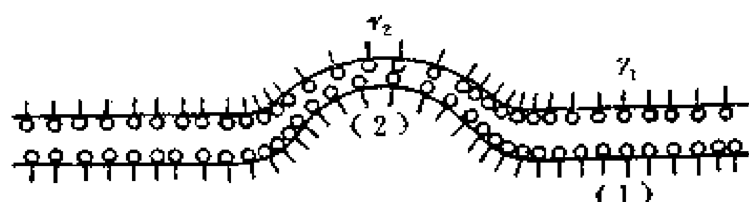


图8.18 膜局部变薄引起的表面压变化

自能量观点看：对于有表面活性剂在表面上吸附的液膜，扩张其表面积将降低表面吸附分子的浓度，同时即增大表面张力；于是，进一步扩大表面将需要作更大的功。表面积的收缩，则将增加表面吸附分子的浓度，同时即减小表面张力，于是不利于进一步的收缩。因此，表面活性剂吸附于表面的液膜，有反抗液膜表面扩张或收缩的能力。(有的称之为表面弹性者，亦即上述的"修复"或"复原"作用。)纯液体没有表面弹性，其表面张力不会随表面积变化，因而不能形成稳定的泡沫，此即为久已熟悉的实验现象之理论基础。

对于此种作用，应考虑到两种不同的过程。一为自低表面张力区域迁移表面分子至高表面张力区域的过程(如上述)；另外则为溶液中的分子吸附至表面上的过程。此过程的结果亦可使受冲

击液膜的表面张力恢复至原值，同时恢复了表面吸附分子的密度。但若后一过程进行较快（吸附速度快），则在液膜扩张部分所缺少的吸附分子将大部分由吸附来补足，而不是通过表面迁移。于是，受冲击处的表面张力和吸附分子密度虽可复原，但变薄的液膜并未重新变厚（因无迁移分子带来溶液）。这样的液膜，其强度显然较差，泡沫稳定性也因此较差。一般醇类水溶液的泡沫稳定性不高，即与醇自溶液中吸附于表面的速度较快有一定关系；而一般表面活性剂在浓度较低时（<cmc）的吸附速度则较慢，泡沫稳定性较高。表面活性剂溶液的浓度超过cmc较多时，表面吸附速度较快，因此往往发现泡沫稳定性较低。

5. 气体通过液膜的扩散（气体透过性）

一般形成的泡沫中，气泡大小总是不均匀的。小泡中，气体压力比大泡高（由于毛细压力之存在，Laplace关系）。于是，气体自高压的小泡中透过液膜扩散至低压的大泡中，造成小泡变小（直至消失）、大泡变大、最终泡沫破坏的现象。此种气体透过液膜的扩散，在浮于液面的单个气泡中清楚地表现为：气泡随时间逐渐变小，以至最终消失。一般可利用液面上气泡半径随时间变化的速率来衡量气体透过性[23]。

若停留在液面上的气泡半径为 r，气泡的一半埋于液下（如图8.23所示），则气泡中的压力比泡外压力大，其超过量为 P_c。此量等于 $3\gamma/r$（γ为溶液的表面张力），因为此气泡的上半部有两个半球曲面，下半部有一个，气体透过泡壁进入大气。溶液先饱和以空气，则通过气泡下部的扩散即可忽略，而扩散的有效面积即可认为是一半球面。于是扩散速率可以写为

$$-\frac{dN}{dt}=k2\pi r^2\Delta C \tag{8.5}$$

式中，$-dN/dt$ 为每秒通过泡壁的气体摩尔数；k 为透过性常数；$2\pi r^2$ 为泡壁的面积（半球面），以厘米^{2}为单位；ΔC 为泡内外空气浓度差，以摩尔/厘米^{3}为单位。N 与泡内的压力和泡体积

有关：

$$N=(P+P_C)\frac{4}{3}\pi r^3/RT \qquad (8.6)$$

式中，P 为大气压力。于是微分得

$$\frac{dN}{dt}=\left(\frac{4P\pi r^2}{RT}\right)\frac{dr}{dt} \qquad (8.7)$$

假设 P_C 与 P 相比，可以忽略。另外

$$\Delta C=P_C/RT=3\gamma/rRT \qquad (8.8)$$

将上三式联系在一起，得

$$Prdr=-1.5k\gamma dt \qquad (8.9)$$

积分之，以得出气泡大小与时间的关系：

$$r^2=r_0^2-3k\gamma t/P \qquad (8.10)$$

式中 r_0 为 $t=0$ 时的气泡半径。以 r^2 对 t 作图可得一直线，直线斜率为 $-3k\gamma/P$，由此可求出透过性常数k。

表8.6　月桂醇对$C_{12}H_{25}SO_4Na$溶液(0.1%)气体透过性的影响

月桂醇浓度（克/100毫升）	表面张力，γ（达因/厘米）	透过性常数，k(厘米/秒)
0	42	1.3×10^{-2}
0.00025	36	0.5×10^{-2}
0.002	24	0.5×10^{-2}
0.008	23	0.6×10^{-2}

表8.7　几种表面活性剂溶液(0.1%)的气体（空气）透过性

表面活性剂	纯$C_{12}H_{25}SO_4Na$	TritonX-100	$C_{11}H_{23}COOK$	$C_{12}H_{25}SO_4Na$（含$C_{12}H_{25}OH$）
相对透过性(以纯$C_{12}H_{25}SO_4Na$为准)	1	1.38	0.15	0.38

表 8.6 及表 8.7 列出一些表面活性剂溶液形成气泡的气体透过性。如果把这些数据和表 8.4 和表 8.5 中所列的表面粘度结果进行对照，则大致可以看出：气体透过性低者表面粘度高，泡沫稳定性亦较好，反之亦然（虽然不完全相应，还与其它因素，如膜的厚薄等也有关系）。这些实验事实说明：气体透过性与表面吸附膜的紧密程度有关，表面吸附分子排列越紧密，则气体越难透过。在十二烷基硫酸钠溶液中加入少量月桂醇后，表面吸附膜中即含有大量十二醇分子，分子间引力加强，分子排列更紧密，气体透过性降低。

6. 表面电荷的影响

如果泡沫液膜带有相同符号的电荷，液膜的两个表面将互相排斥，以防止液膜变薄乃至于破裂。离子型表面活性剂作为起泡剂时，由于表面吸附的结果，表面活性离子将富集于表面上。如 $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$，即形成一层带负电荷的表面，反离子 Na^+ 则分散于液膜溶液中（溶液中也有表面活性离子，但比起表面吸附层来，密度要小得多），组成了表面双电层（图8.19）。当液膜变薄至一定程度时，两个表面的电相斥开始显著起作用，防止液膜进一步变薄。此种电相斥作用在液膜较厚时影响不大。溶液中电解质浓度较高时，扩散双电层压缩，电相斥作用减小，膜厚度变小，也会使其影响减小。一些实验结果表明情况确是如此[24]。

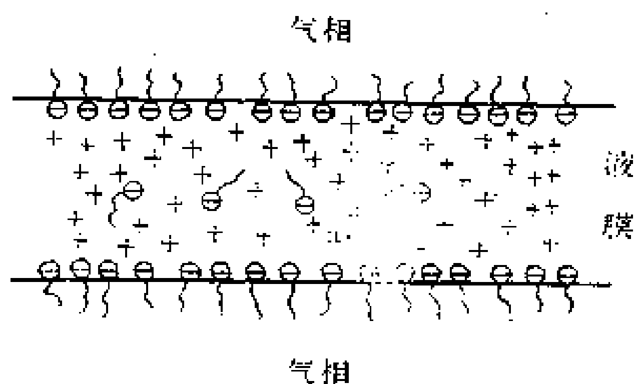


图8.19 液膜双电层

综合上述讨论可以看出，虽然影响泡沫稳定性的因素多种多样，但其中最重要的因素是表面膜的强度。对于表面活性剂作为起泡剂及稳泡剂的一般情况而言，表面吸附分子排列的紧密、结

实性为最重要的因素，亦即泡沫稳定性决定于表面吸附分子的表面结构与相互作用。表面吸附分子结构紧密、相互作用强时，不仅表面膜本身具有较大强度，还能使表面层下面邻近的溶液层不易流走（因表面粘度大），排液相对比较困难，液膜厚度较易于保持。此外，排列紧密的表面分子还能减少气体的透过性，从而增加泡沫的稳定性。因此，欲获得稳定的泡沫或欲破坏不需要的泡沫时，应该首先考虑组成表面膜物质的分子结构或性质，分析具体情况，采取必要的措施。

8.9 泡沫性能的测量

泡沫的稳定性为泡沫最主要的性能；此外表面活性剂（或其它起泡剂）的起泡能力亦属与泡沫有关的重要性质。因而，一般泡沫性能的测量，主要是对稳定性及起泡性进行研究。

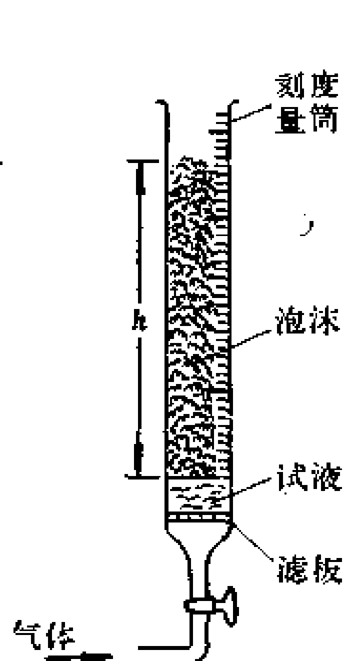


图8.20 气流法测定泡沫稳定性

泡沫稳定性的测量方法很多，根据成泡的方式主要分为两类：气流法及搅动法。前法是以一定流速的气体通过一玻璃砂滤板，滤板上盛有一定量的测试溶液；于是，在容器(刻度量筒)中形成泡沫。当固定气体的流速并使用同一仪器时，流动平衡时的泡沫高度 h（图8.20）可以作为泡沫性能的量度。因为 h 是在一定气体流速时，泡沫生成与破坏处于动态平衡时的泡沫高度，所以此量包括了泡沫稳定性及起泡性两种性能。

搅动法则为：在气体(一般即空气)中搅动液体，使气体搅入液体中，形成泡沫。实验时在量筒中放入少量试液，用下端固定有盘状不锈钢丝网的搅拌器（图8.21)，通过液面上下搅动。严格规定仪器规格、搅动方式、时间、速

度及液体用量等，则生成泡沫的体积V_0（刚停止搅拌时的体积）即可用来表示试液的起泡性；并记录停止搅动后泡沫体积随时间的变化（减少），作出曲线，由此了解泡沫的稳定性。一般即利用下式求出泡沫的寿命L_f：

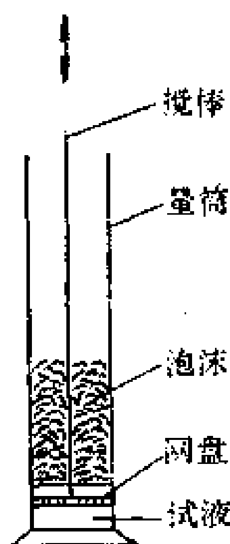


图8.21 搅动法测定泡沫稳定性

$$L_f = \frac{\int V dt}{V_0} \qquad (8.11)$$

式中，V为时间t时的泡沫体积；$\int V dt$可自V-t曲线中求得，即量出V-t曲线下的面积即得此积分之量。

在生产及实验室中，比较方便而且准确地测量泡沫性能的“倾注法”，也属于搅动法之类。图8.22示出此法所用仪器，注明的尺寸为一种常用标准规格，可供参考。在粗管中装入一定量的试液（50毫升），泡沫移液管中也装入200毫升试液。外套管中通入恒温水，使试验在规定温度条件下进行。试验时，使200毫升试液自粗管上部自由流下，冲击底部试液后生成泡沫。一般以试液流下五分钟后的泡沫高度（毫米）作为起泡能力的量度；但也常以起始泡沫高度及泡沫破坏一半（即泡沫高度为起始高度的一半）所需的时间，表示起泡性及泡沫稳定性。

如果条件不具备，还可以采用摇动密闭器皿（如有磨口塞的试管、量筒等）中试液的办法，测量泡沫的性能。不过，摇动的方式应该严格予以规定（如摇动的次数、快慢以及摇动容器的方向等等），才能得出可供比较的结果。摇动后，同样以生成泡沫的起始高度及破坏一半所需的时间表示起泡性及泡沫寿命。

以上皆为对气泡聚集体的研究方法。在实验室中，有时也对一个气泡的稳定性进行研究，即所谓单泡寿命的研究。单泡稳定

性的测量方法比较简单：气泡自插入试液中的毛细管口形成后，上浮于液面（图8.23）；记录气泡上升至液面到破裂的时间，即为此泡的寿命。由于影响气泡稳定性的因素很多，而且无法精确控制（如少许的振动、气泡的大小、气流及温度的轻微波动等），一次测量显然是不够的，往往需要测量多次，取其统计平均值，才能得到比较有代表性的结果。因此，方法本身虽然简单，但实验条件要求甚高，实验时间亦较长。尽管如此，单泡法仍不失为研究泡壁液膜的气体透过性的最为合适之法：可以由此测量气泡大小随时间的变化率，气泡缩小越快者，气体透过性就越大。

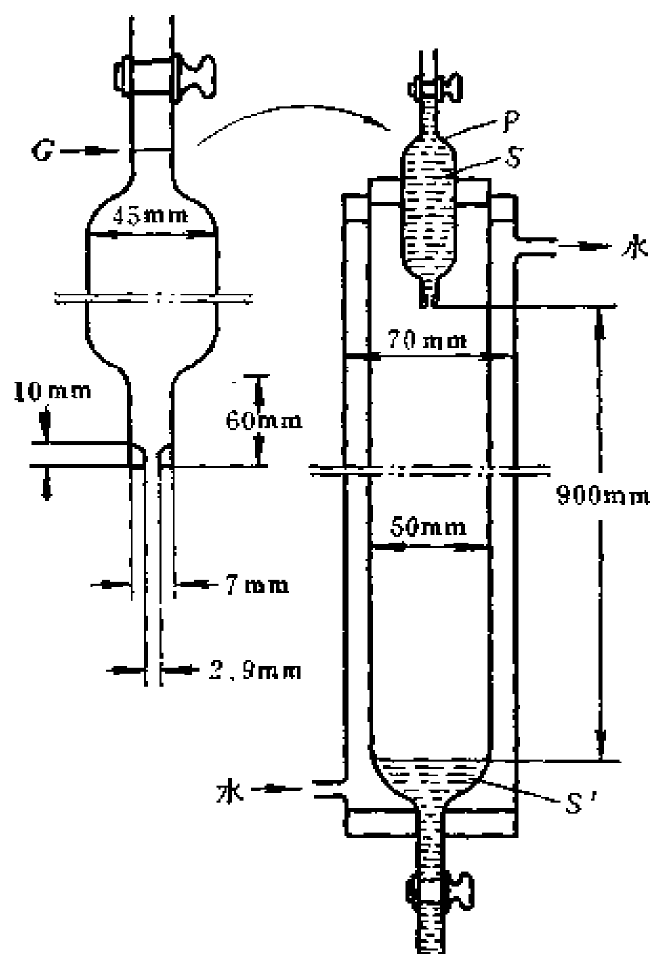


图8.22 起泡性能试验装置
P.泡沫移液管；G.200ml刻度；S.试液(200ml)；S'.试液(50ml)。

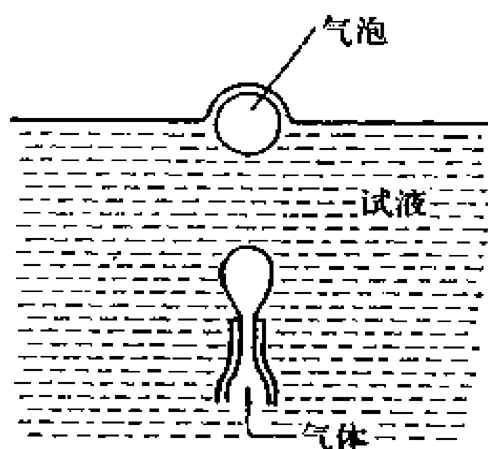


图8.23 液面上气泡（单泡）的形成

8.10 消　　泡

如前所述，泡沫的生成在生产中可能带来不少麻烦。因此，如何消除泡沫也同时成为一大研究课题。

一部分泡沫可以通过加某些试剂与起泡剂发生化学反应而破坏。例如，以脂肪酸皂为起泡剂而形成的泡沫，可以加入酸类（如盐酸、硫酸）及钙、镁、铝盐等，形成不溶于水的脂肪酸及相应的难溶脂肪酸盐，于是泡沫破坏。然而在工业生产中，因为存在腐蚀、堵塞管道的问题，不常用此法。

工业中常用的消泡剂，都是易于在溶液表面铺展的液体。此种液体在溶液表面铺展时，会带走邻近表面的一层溶液，使液膜局部变薄；于是液膜破裂，泡沫破坏。在一般情况下，消泡剂在溶液表面上铺展得越快，则使液膜变得越薄，消泡作用也就越强。例如 n-$C_3F_7CH_2OH$ 在十二烷基硫酸钠水溶液表面的铺展速度，比 n-$C_8H_{17}OH$ 大（前者为 4.6 厘米/秒，后者为 3.6 厘米/秒），前者对十二烷基硫酸钠水溶液生成的泡沫的消泡能力也比后者强[7]。一般能在表面铺展、起消泡作用的液体，其表面张力较低，易于吸附于溶液表面，使溶液表面局部表面张力降低（即表面压增高）。于是铺展即自此局部发生，同时会带走表面下一层邻近液体，致使液膜变薄，从而泡沫破坏。乙醚、异戊醇以及上述的 n-$C_3F_7CH_2OH$ 等均属此类消泡剂[25]。因此，消泡的原因一方面在于易于铺展、吸附的消泡剂分子取代了起泡剂分子，形成了强度较差的膜；同时，在铺展过程中带走邻近表面层的部分溶液，使泡沫液膜变薄，降低了泡沫的稳定性，使之易于破坏。

一种有效的消泡剂不但应该迅速使泡沫破坏，而且能在相当长的时间内防止泡沫生成。常常发现有些消泡剂在加入溶液一定时间之后，就丧失了效力。要防止泡沫生成，还需要再加一些消泡剂。发生此种情况的原因，可能与溶液中起泡剂（表面活性剂）的 cmc 是否超过有关。在超过 cmc 的溶液中，消泡剂（一般为有机液体）有可能被加溶，以致于失去在表面铺展的作用，消泡效力大减。开始加入消泡剂时，其在表面铺展速度大于加溶速度，表现出较好的消泡效果；经过一段时间之后，随着消泡剂被逐步加溶，消泡效果相应减弱。图 8.24 即示出此种情况，油

酸钠的浓度为0.20%，已超过cmc。在此溶液中，磷酸三丁酯的加溶量约为0.3%；故在磷酸三丁酯浓度较小时，新鲜溶液的泡沫高度（倾液法，立刻读数）比放置一段时间后的低得多（即消泡能力强）。

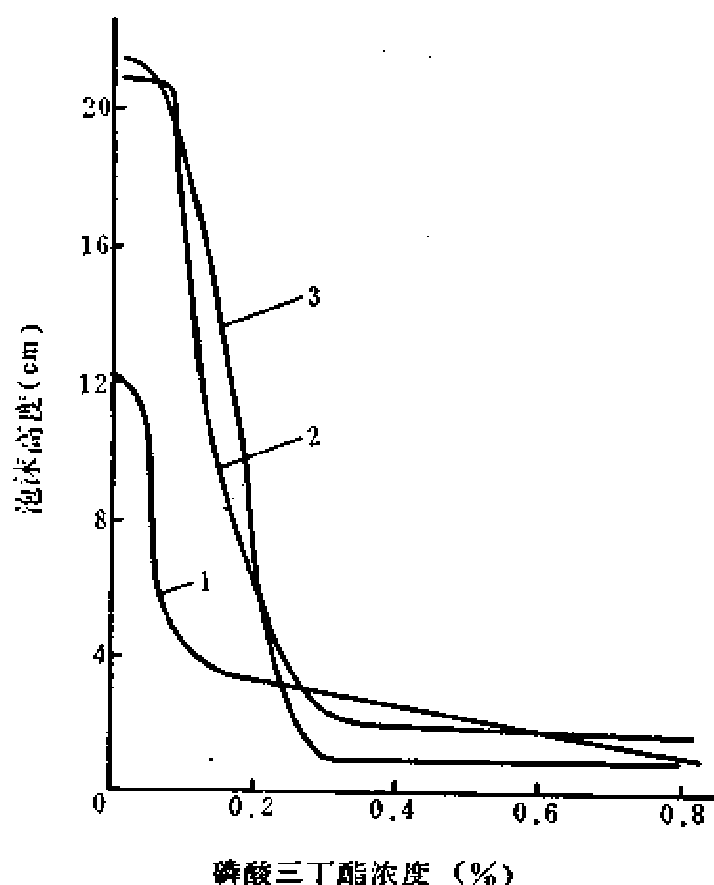


图8.24　0.20%油酸钠水溶液的起泡性与磷酸三丁酯浓度的关系[26]

1. 新鲜溶液；2. 溶液放置24小时后；3. 溶液放置48小时后。

实验中发现，此种消泡剂被加溶的溶液中，动表面张力随时间的变化率比未加消泡剂时要大，即表面张力在短时间内就下降至较低的数值。图8.25、8.26及8.27都表明此种情况。从图中可以看出，对于加入消泡剂的溶液，即使其平衡表面张力(γ_e)比未加消泡剂者高，但在实验测量时间内，有消泡剂的溶液，其表面张力下降极快，几乎降至平衡表面张力值。实验中亦发现，如果在溶液中加入稳泡剂则结果相反，即表面张力随

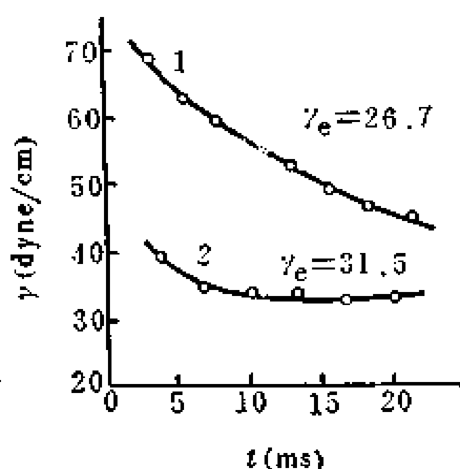


图8.25　油酸钠溶液的动表面张力[26]

1. 0.14%油酸钠；2. 0.4%油酸钠+0.2%磷酸三丁酯。

时间的下降率比未加稳泡剂的溶液慢。图8.28及8.29示出此种情况。

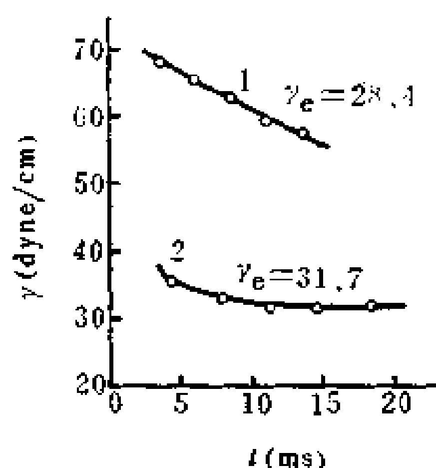


图8.26 油酸钠溶液(0.2%)的动表面张力[26]
1. 无添加物；2. 加0.2%磷酸三丁酯。

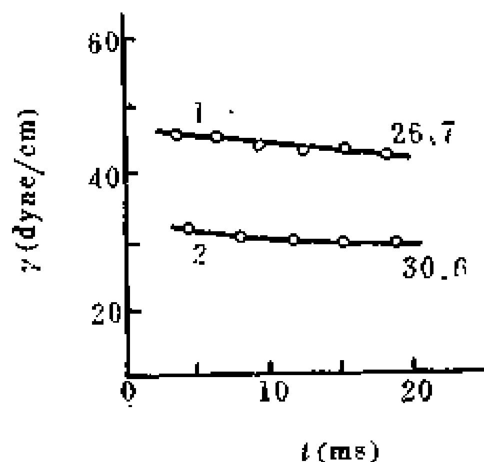


图8.27 动表面张力[26]
1. $C_{12}H_{25}SO_4Na$（0.4%）；
2. 0.2% $O=P(OC_4H_9)_3$加入1中（数字为平衡表面张力）。

根据表面张力变化与表面吸附之间关系的规律可以推断，在加消泡剂磷酸三丁酯的情形中，溶液表面张力的急剧降低表明自溶液内部吸附至表面的吸附速度快；而在加稳泡剂月桂醇（或正癸醇）的情形中，则吸附速度慢（均与未加消泡剂或稳泡剂之情形比较)。吸附速度快，则表面分子迁移过程（自表面张力低处迁移至高处）不易再进行，因而泡沫液膜加厚、复原变缓，降低了泡沫的稳定性，发生了消泡现象。加稳泡剂的情形则与此相反，增加了泡沫的稳定性。

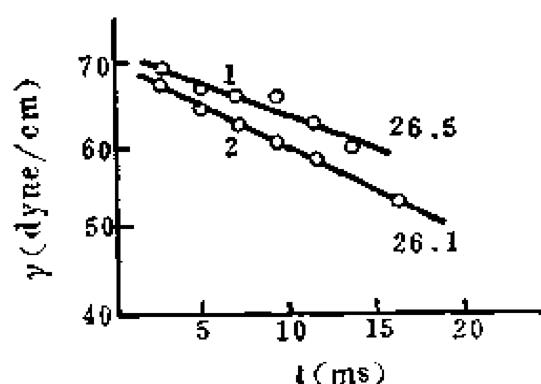


图8.28 油酸钠溶液(0.1%)的动表面张力[26]
1. 加0.05%正癸醇；2. 未加正癸醇。
(数字为平衡表面张力)

消泡剂[28]

实际应用的消泡剂是多种多样的，下面根据化学类型，列举出一些常见品种。

（1）醇类　常用者为有分支结构的醇，如二乙基己醇、异辛醇、异戊醇、二异丁基甲醇等。这些品种常用于制糖、造纸、印染工业中。

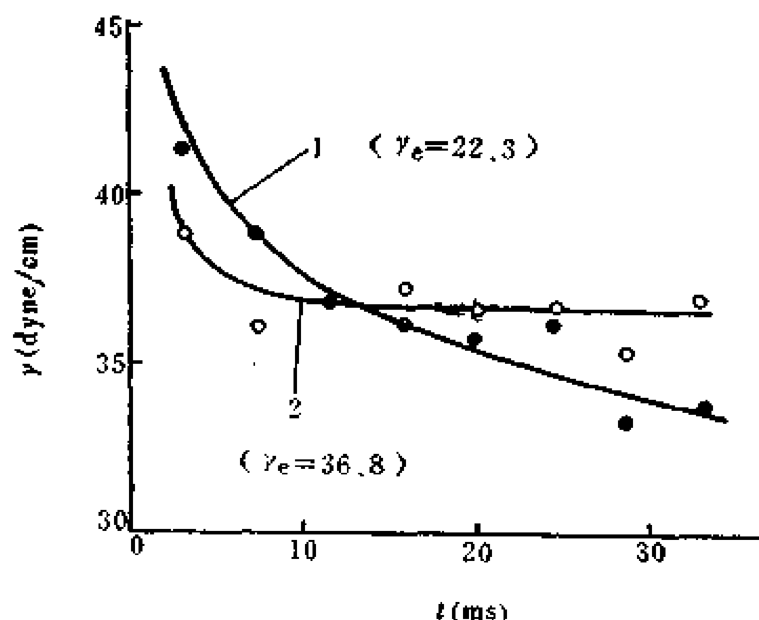


图8.29　动表面张力[27]

1．$C_{12}H_{25}SO_4Na$(0.015*M*)及$C_{12}H_{25}OH$(7.3%)；
2．$C_{12}H_{25}SO_4Na$(0.015*M*)；
（25℃，γ_e为平衡表面张力）。

（2）脂肪酸及脂肪酸酯　不溶于水的脂肪酸及其酯中，不少是无毒性的，常用于食品工业中作为消泡剂。如失水山梨醇单月桂酸酯（Span-20）用于奶糖液的蒸发、干燥，鸡蛋蛋白及蜜糖液的浓缩以防止发泡；三油酸酯（Span-85）用于酪素及酪素胶液的蒸发。

作为消泡剂，脂肪酸用于许多发酵过程中，脂肪酸甘油酯多用于药品工业及造纸工业中。某些天然油脂，如蓖麻油、豆油等也常用来消泡。双乙二醇月桂酸酯也是一种广泛应用的消泡剂。

（3）酰胺　分子量较大的多酰胺是蒸气锅炉水经常使用的防泡剂。其中，二硬脂酰乙二胺、二棕榈酰乙二胺以及油酰二乙烯三胺缩合物等，使用效果较好。

（4）磷酸酯　磷酸三丁酯是常用的消泡剂。其它磷酸酯，如磷酸三辛酯以及磷酸戊、辛酯有机胺盐亦常应用。不溶于水的磷酸酯，可先溶于与水易混溶的有机溶剂（如乙酸、丙酮、异丙醇

等）中，然后再用于水溶液消泡，可有较好的效果。磷酸酯也常用于润滑油的消泡（如齿轮润滑油之消泡）。

（5）有机硅化合物　硅油（其中主要是烷基硅油）一类化合物，其表面张力很低、容易吸附于表面、在液面上易铺展；但形成的表面膜强度不高，因此是一种优良的消泡剂。硅油不但用于水溶液体系，对非水体系也有效，常用于润滑油中，以防止发泡，而且用量较少。此外，硅油作为有效的消泡剂，还被广泛地应用于造纸、明胶、乳胶等工业中。

（6）其它　卤化有机物，尤其是氟有机化合物，如氯化烃、氟氯化烃以及多氟化烃等，也常用作消泡剂。高氟化合物，因其表面张力多比非水油类低，常用于防止非水体系（如润滑油及机器油）起泡。不溶于水的某些金属皂，如硬脂酸及棕榈酸的Al、Ca、Mg皂，也是有效的消泡剂。使用时，或先将皂溶于有机溶剂中，或很好地分散于水中（加润湿剂），否则效力不高。有时，这些皂也用作非水体系的消泡剂。

以上这些消泡剂均为非离子性化合物。一般，非离子表面活性剂的起泡性大都较差，其中聚醚型非离子表面活性剂起泡性能更差，多是低泡型表面活性剂，有些甚至是很好的防泡和消泡剂。非离子表面活性剂在其浊点附近或浊点以上时，都呈现防泡性能，基本上作为消泡剂使用。

8.11　泡沫的应用问题

生产实际中的泡沫问题往往是多种多样的，不可能在此全面叙述。这里，仅就一些与泡沫有比较密切关系的应用问题，作一初步介绍。

1.　泡沫浮选

泡沫浮选是利用泡沫，把矿石中需要的成分与泥砂、粘土等物分离，从而使有用矿物富集的过程。在此过程中，矿物中的某种成分（有用的矿物或无用的泥砂、粘土）附着在气泡上而浮于

矿浆表面，其它成分则沉积于底部。有用的矿物随泡沫漂走，留下矿渣（偶而，也使无用成分随泡沫漂走，留下有用的矿物）。在浮选前，首先将矿石粉碎至一定大小（以利于随气泡漂浮）；然后加水制成矿浆，再加入浮选剂，以搅拌或其它方法通入空气，形成泡沫进行浮选。

大多数天然矿物的表面是亲水的，易为水所润湿。因而，必须加入某种试剂以使其表面疏水；否则，不能附着于气泡上漂浮。此种试剂即称为捕收剂，是浮选剂中的一种。除捕收剂外，浮选剂中还有起泡剂，它有利于矿浆形成泡沫，以作为浮选的分离手段。有时还加入调节剂，它可对捕收剂起促进或抑制作用，以达到对混合矿物作选择性浮选的目的。调节剂实际上亦属于捕收剂一类，均起改变矿物表面性质的作用。

经常使用的起泡剂有松油、甲酚类、醇类（中等分子量者，一般是五碳至八碳醇）等。"重吡啶"（取自煤焦油，为吡啶、喹啉等及其衍生物的混合物，制成盐酸盐或硫酸盐）常用于浮选铜、铅、锌的硫化物矿，兼有捕收剂之作用。也常用"加工蓖麻油"（蓖麻油皂化、干馏而得的辛醇、辛酮等物）作为起泡剂，代替松油。

捕收剂大致分为含硫化合物和不含硫化合物两类。前者如"黄药"、"黑药"及"白药"等。"黄药"，如黄原酸盐，分子式为R—O—CS—SM，M为Na、K等；R（烷基）为甲基者称为甲黄药，乙基者为乙黄药，其余类推。"黑药"，如二硫代磷酸盐，分子式为$(RO)_2PSSM$，M常为NH_4。"白药"，如二硫苯脲分子式为$(C_6H_5NH)_2CS$等。不含硫化合物中，有脂肪酸及其皂、长链烷基胺及其盐等。含硫化合物用于金属硫化物矿的浮选，它使矿物变为疏水表面，矿粉易于随气泡浮起。非硫化矿亦可先经硫化处理，然后再用含硫捕收剂浮选。如锌矿（$ZnCO_3$），可先以$CuSO_4$及Na_2S处理使其表面硫化，再用黄药浮选。不含硫的化合物则用于非硫化矿及非金属矿物（如贫铁矿、磷灰石、萤石、石英、

长石等）的浮选。

如前所述，捕收剂的作用是改变矿物质点的表面性质，使之疏水。这主要是由于捕收剂强烈吸附于矿物表面，形成了疏水层——两亲分子在矿物表面非极性基朝外的定向排列。例如对黄铜矿的浮选，采用丁基黄药为捕收剂（每吨矿石用量仅为40克），黄原酸基吸附于矿表面形成丁基朝外的疏水层。又如，对萤石矿的浮选，则采用油酸为捕收剂（0.4公斤/吨矿），萤石表面吸附油酸，羧基易于与矿石表面钙离子结合，碳氢链则易于朝向水中定向排列，形成憎水表面。疏水化后的矿物颗粒易于浮选分离。

2. 离子浮选[29]

离子浮选和泡沫浮选不同之处在于，前者没有固体表面润湿的问题；虽然二者皆为利用泡沫分离混合物。

在离子浮选中，起泡剂为离子型表面活性剂。表面活性离子在气/液界面上吸附，形成定向离子层。此离子层对反离子有电性引力，不同的反离子，吸引力亦不同。利用这种性质，可以把溶液中的某些物质（离子性的）随所形成的泡沫分离出来。特别是对于浓度很稀、含量很少的物质，其它方法往往不易于分离，使用此法则可得较好的效果。例如，对于含有少量金、银化合物（$KAuCl_4$ 及 $AgNO_3$）的溶液，如加入少量正离子表面活性剂 $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$，使之形成泡沫；经分离后发现泡沫中金与银的比例较溶液中大得多。若溶液中的 $AuCl_4^-$ 及 Ag^+ 的浓度皆为 $1\times10^{-6}M$，即 $[AuCl_4^-]/[Ag^+]=1$；表面活性剂 $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ 的浓度为 $2\times10^{-4}M$；经起泡浮选后，取出泡沫的 $[AuCl_4^-]/[Ag^+]$ 比值则达到80.1。由此可见，表面活性正离子对 $AuCl_4^-$ 离子的吸引力很强；利用此种性质，可以把金和银这两种贵金属很好地分离。如果使用负离子表面活性剂为起泡剂，则可把 Ag^+ 富集于泡沫中，而与 $AuCl_4^-$ 分开。

离子浮选应用于提取海水中的重要元素，可能会是很有前途的。海水中含有许多重要元素如 Cu, Au, Zn, U 等，虽然浓度很

低，但海水可以说是取之不尽用之不竭的。如果自大量海水中提取这些元素，则其量是相当可观的。因而，对于提取海水中的微量元素，离子浮选法很可能是行之有效的。据报道，海水中仅含有一亿分之一的Cu或Zn时，利用改进的离子浮选方法，提取率可达90%以上。

3. 泡沫分离法[28]

实际上，泡沫浮选和离子浮选均属于泡沫分离法。此处介绍的泡沫分离法，是指体系（溶液）本身的表面活性物质的提纯与分离。一个有代表性的例子，为一般商品表面活性剂（或合成的粗产品）的提纯。以商品十二烷基硫酸钠为例，其中往往杂有少量十二醇及无机盐（Na_2SO_4，NaCl）。无机盐可以通过在有机溶剂（如乙醇、丁醇）中重结晶除去，而十二醇则不易除去。将空气通入此不纯物水溶液，使其形成泡沫。十二醇在表面上的吸附比十二烷基硫酸钠强烈；因而，泡沫中十二醇含量比溶液中大得多。不断移去泡沫，剩余者即为相当纯净的$C_{12}H_{25}SO_4Na$水溶液。

不同物质有不同的表面吸附能力，是泡沫分离法的根据。所以，应用此法可以分离不同碳氢链长的表面活性剂混合物。链较长者表面吸附能力强，首先出现于泡沫中；以后，随链长减少而依次出现。这与固体的分级结晶及液体的分馏很相似，称之为泡沫分级分离。

泡沫分离法曾被利用来提纯、分离酶蛋白，提纯了的酶表现出更高的生物活性。自甜菜制糖时，榨出糖液中的蛋白质、胶质等，使糖不易结晶，妨碍糖的精制。使用泡沫分离法，抑制糖结晶的杂质则可随泡沫除去，糖的精制从而易于进行。

4. 其它

除上述应用外，有关泡沫的问题还很多。常见者，如泡沫灭火。这时，形成泡沫的量和坚实性决定灭火的效率；除操作工艺外，起泡剂及稳泡剂则为关键。一般起泡剂常用皂素、肥皂以及

其它合成表面活性剂；稳泡剂则多用天然蛋白质（如大豆蛋白、角朊、明胶等）及其水解物、纸浆皂等。泡沫灭火剂中常含有铝盐、铁盐，它们在生成泡沫的反应过程中形成了胶状不溶氢氧化物，对于增加泡沫的强度和稳定性具有良好的作用。泡沫的密度小，可以覆盖在轻质的可燃有机液体（如石油、醇、醚、酮、酯等）上面隔绝空气，起到水所不具有的灭火作用。

在电影胶片生产中，卤化银乳剂中存在的气泡将严重影响胶片质量。因此，在涂布之前必须对乳剂进行消泡处理。现时一般的办法，是在乳剂中加入消泡剂，并放置一段时间。为了不影响胶片的感光性能，一般使用相当大量的乙醇和丁醇为消泡剂。自消泡剂的普通原理分析，乙醇与丁醇的消泡能力并不理想，用量也较多。因此，对胶片乳剂的消泡问题需要进一步研究，以寻找出具有高消泡力而又不影响感光性能的消泡剂。

参 考 文 献

[1] W. D. Harkins, "The Physical Chemistry of Surface Films", p. 85—90, Reinhold, New York (1954).

[2] P. Becher, "Emulsions, Theory and Practice", chapter 3, Reinhold, New York (1965).

[3] 同 [2], chapter 4.

[4] S. S. Bhatnager, *J. Chem. Soc.*, (London), **117**, 542 (1920).

[5] J. T. Davies, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **1**, 426, Butterworth, London (1957).

[6] P. M. Дворецкая *КЖ*, **13**, 432 (1951); *ibid*, **11**, 311 (1949).

[7] J. T. Davies, E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", chapter 8, 2nd ed., Academic Press, New York (1963).

[8] J. H. Schulman, E. G. Cockbain, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 651 (1940).

[9] J. Boyd, C. Parkinson, P. Sherman, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 359 (1972).

[10] C. E. Cooke, Jr., J. H. Schulman, in "Surface Chemistry", p. 231, P. Ekwall et al., ed., Munksgaard, Copenhagen, (1965).

[11] A. W. Adamson, "The Physical Chemistry of Surfaces", chapter 12, John-Wiley & Sons, New York (1976).

[12] G. W. Hallworth, J. E. Carless, in "Theory and Practice of Emulsion Technology", p. 305, A. L. Smith, ed., Acadeic Press, London (1976).

[13] S. S. Davis, A. Smith, 同 [12], p. 325.

[14] J. T. Davies, in "Recent Progress in Surface Science", Vol. 2, p. 129, J. F. Danielli et al., ed., Academic Press, New York (1964).

[15] P. Becher, "Emulsion, Theory and Practice", chapter 9, p. 372, Reinhold, New York (1965).

[16] L. M. Prince, ed., "Microemulsions, Theory and Practice", Academic Press, New York (1977).

[17] L. M. Prince, in "Emulsion and Emulsion Technology", chapter 3, K. J. Lissant, ed., Marcel Dekker, New York (1974).

[18] M. Rosoff, in "Progress in Surface and Membrane Science", Vol. 12, p. 405, Academic Press, New York (1978).

[19] K. Shinoda, S. Friberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**, 281 (1975).

[20] A. G. Brown, W. C. Thuman, J. W. McBain *J. Colloid Sci.*, **8**, 508 (1953).

[21] J. T. Davies, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **1**, 220, Butterworth, London (1957).

[22] 赵国玺，程玉珍，欧进国，田丙申，黄智民，化学学报，**38**, 409 (1980).

[23] 同[20] 作者、文献, **8**, 491, 508 (1953).
[24] B. V. Derjaguin, A. S. Tijievskaya, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **1**, 211, Butterworth, London (1957).
[25] S. Okazaki, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 564 (1960).
[26] S. Ross, R. M. Haak, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1260 (1958).
[27] E. J. Burcik, R. C. Newman, *J. Colloid Sci.*, **9**, 498 (1954).
[28] J. J. Bikermann, "Foams", Springer Verlag, New York (1973); Reinhold, New York (1953).
[29] F. Sebba, "Ion Flotation", Elsevier, Amsterdam (1962); M. W. Rose, F. Sebba, *J. Applied Chem.*, **19**, 185 (1969).

第九章　洗 涤 作 用

洗涤作用可以简单地定义为，自浸在某种介质（一般为水）中的固体表面去除污垢的过程。在此过程中，借助于某些化学物质（洗涤剂）以减弱污物与固体表面之粘附作用并施以机械力搅动，使污垢与固体表面分离而悬浮于介质中，最后将污物洗净冲走。洗涤作用的历史，久远至不可考证。人们也许会认为，其过程已经长期研究，作用原理已经清楚。事实上远非如此：如果考虑到洗涤过程及体系的高度复杂性（体系是复杂的多相分散体系，分散介质又是含有各式各样组分的复杂的溶液；体系中涉及的表面及界面，以及污垢的性质亦极其复杂）；那么，至今对于洗涤作用仍只有一些模糊的了解，就不足为奇了。

虽然洗涤作用非常复杂，其本质尚未彻底了解清楚，但洗涤作用是涉及千家万户的一种过程，一直在广泛地应用着。而且，除了大量地在日常生活中应用外，也越来越多地应用于各种工业生产中。因此，在现有经验的基础上总结出规律，对于进一步搞清洗涤作用的原理，以求在实践中提高洗涤作用的效率是很有必要的。

9.1　洗涤作用的基本过程

在洗涤过程中，洗涤剂是必不可少的。自古以来已应用了若干世纪的肥皂（至今也仍在使用），就是一种重要的洗涤剂。在本世纪开始以后的过去数十年间，合成洗涤剂如烷基苯磺酸钠、烷基硫酸钠以及聚氧乙烯链的非离子表面活性剂大量地代替了肥皂。洗涤剂的一种作用，是去除物品表面的油污；另外一种则是对油污的分散、悬浮作用，使之不易在物品表面上再沉积。因

此，用下列关系式可以表示洗涤作用。

物品·污垢＋洗涤剂

$\rightleftharpoons$物品·洗涤剂＋污垢·洗涤剂

当然，整个过程是在介质（一般即水）中进行。洗涤剂与物品及污垢的结合，反映了洗涤过程的主要作用；即污垢与物品分开，脱离物品表面，进而被分散、悬浮于介质中，经冲洗后除去，完成了洗涤过程。上列关系式中的平衡双向箭头符号表示存在污垢再沉积于物品表面的可能性，即是说，若洗涤剂性能甚差（一是使污垢与物品表面分离的能力差；二是分散、悬浮污垢的能力差，易于再沉积），则洗涤过程不能很好完成。

一般的污垢可分为液体污垢及固体污垢两类。前者包括一般的动、植物油以及矿物油（如原油、燃料油、煤焦油等），后者主要为尘土、泥、灰、铁锈、炭黑等。液体污垢和固体污垢经常出现在一起，成为混合污垢，往往是液体包住固体微粒，粘附于物品表面。因而，此种混合污垢与物品表面粘附的本质，基本上与液体油类污垢的情形相似。液体污垢和固体污垢在物理性质和化学性质上存在较大差异，故二者自表面上去除的机理亦不相同。两类污垢与表面粘附主要通过范德华引力；在水介质中，静电引力一般要弱得多。污垢与表面一般无氢键形成；但若形成时，则污斑难以去除[1]。

不同性质的表面与不同性质的污垢，有不同的粘附强度。在水为介质的洗涤过程中，非极性污垢（如炭黑与石油等非极性油污）比极性污垢（如极性脂肪物质、粉尘、粘土）不容易洗净。在疏水表面（如聚酯、聚丙烯）上的非极性污垢，比在亲水表面（如棉花、玻璃）上者更不容易去除；而在亲水表面上的极性（亲水性）污垢，则比在疏水表面上者不易洗涤[2,3]。如果从纯粹机械作用考虑，则固体在纤维性物品表面上较易粘附；固体污垢质点越小，则越不易去除。

9.2 液体污垢的去除

洗涤作用的第一步，是洗涤液润湿表面。否则，洗涤液的洗涤作用不易发挥。水在一般天然纤维（棉、毛等）上的润湿性较好，但在人造纤维（如聚丙烯、聚酯、聚丙烯腈等）上的润湿性往往较差。未经过适当处理（清洗、脱脂）的天然纤维，表面上总有一些蜡及油脂，水在上面的接触角就比较大。例如，原棉纤维的疏水性很强，水在其表面上的接触角可达105°。经乙醇及乙醚处理后，接触角可分别降至65°及10—30°[4]。在硬水中使用一般羧酸皂，其结果往往形成一些不溶的钙、镁皂，沉积于纤维表面，使表面变得非常疏水（水在棕榈酸钙表面的结触角为90°；但随pH增加而降低[5]）。表9.1列出一些纤维材料的临界表面张力和水在其表面上的接触角。从这些结果可以看出：除聚丙烯等一类无极性基的纤维材料外，其余表面上水的接触角皆小于90°，但皆不能很好润湿。除聚四氟乙烯外，其余材料的临界表面张力均在29达因/厘米以上；这就是说，一般洗涤剂水溶液

表9.1 一些纤维材料的临界表面张力和水在其表面上的接触角

纤维材料	临界表面张力 (γ_c,达因/厘米)	接触角 (θ,度)
聚四氟乙烯	18[6],16[1]	108[6],124[1]
聚丙烯	29[7]	90[7]
聚乙烯	31[6],32[7]	94[6],91[7]
聚苯乙烯	33[6],30[7],36[8]	91[6],90[7]
聚酯	43[6],42.5[9]	81[6]
尼龙66	46[6]	70[6]
聚丙烯腈	44[6]	48[10]
纤维素（再生）	44[4]	0—32[4],33[10]

（浓度稍大，>cmc时）能够很好润湿这些材料；特别是处于纤维形态时，表面粗糙度大，表观接触角就可能更小些，亦即更

容易润湿。若在材料表面上已经粘上污垢，即使已经完全覆盖，其“临界表面张力”一般也不会低于30达因/厘米，一般表面活性剂溶液也能较好地润湿。

上述情况表明：由于在一般条件下，表面活性剂水溶液的表面张力可以低于一般纤维材料的临界表面张力；因而，纤维的润湿在洗涤作用中不是什么严重问题。此外，粗糙表面比光滑表面更易于润湿（对于同样材料，纤维比光滑的表面膜具有更高的临界表面张力[11]）。所以，洗涤液对纤维的润湿并不困难。

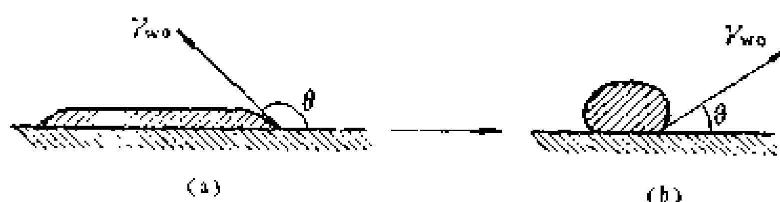


图9.1 (a)表面上的油膜；(b)在有表面活性剂存在时“卷缩”成为油珠。

洗涤作用的第二步就是油污的去除，即润湿了表面的洗涤液如何把油污顶替下来。液体污垢的去除是通过“卷缩”机理（洗涤液优先润湿表面，而使油污“卷缩”起来）而实现的[12,13]。液体油污原来是以一铺开的油膜存在于表面的。后来，在洗涤液优先润湿的作用下，逐渐卷缩成为油珠，最后被冲洗以至离开表面（文献12中提供了纤维上的油污如何“卷缩”而洗去的漂亮显微摄影照片）。如图9.1(a)所示：在表面上的油膜有一接触角(θ)，油-水、固体-水、固体-油的界面张力分别为γ_{WO}、γ_{SW}及γ_{SO}。于是，平衡时有下列关系

$$\gamma_{SO}=\gamma_{SW}+\gamma_{WO}\cos\theta \tag{9.1}$$

如在水溶液中加入表面活性剂，由于表面活性剂易于在固体表面以及油面上吸附，故γ_{SW}及γ_{WO}降低。为了维持新的平衡，$\cos\theta$值必须变大；就是说，θ将从图9.1(a)中的大于90°，变为(b)中的小于90°。甚至条件适宜时，接触角θ将接近于零，即水溶液几乎完全润湿固体表面，而油膜则变为油珠自表面去除。

式(9.1)可以写为

$$\gamma_{SO}-\gamma_{SW}=\gamma_{WO}\cos\theta \tag{9.2}$$

根据粘附功的定义：

$$W_{SW}=\gamma_S+\gamma_W-\gamma_{SW} \tag{9.3}$$

$$W_{SO}=\gamma_S+\gamma_O-\gamma_{SO} \tag{9.4}$$

式中，γ_S、γ_W 及γ_O 分别为固体、水溶液及油的表面张力；W_{SW}及W_{SO} 分别为固体与水溶液及固体与油之间的粘附功。

式(9.3)减去式(9.4)即得

$$(W_{SW}-\gamma_W)-(W_{SO}-\gamma_O)=\gamma_{SO}-\gamma_{SW} \tag{9.5}$$

联系式(9.2)并根据粘附张力（参看第七章）定义，式(9.5)即可写为

$$A_{SW}-A_{SO}=\gamma_{WO}\cos\theta \tag{9.6}$$

式中，A_{SW} 及 A_{SO} 分别为固体与水溶液以及固体与油的粘附张力。由此可见，两种液体在固体表面上（在空气中）的粘附张力是油污液体被洗涤液从固体表面“卷走”这一过程的重要参数，而不是简单的两种液体在固体上的粘附功。若洗涤液对固体的粘附功超过油对固体的粘附功之量，大于（至少是等于）水溶液与油的界面张力，则油污将被洗涤液彻底洗去。亦即若能满足下列条件，则固体表面的液体油污就有可能完全被清除：

$$A_{SW}-A_{SO}\geqslant\gamma_{WO} \tag{9.7}$$

测量吊片通过油/水界面的拉力数值，就可以确定此粘附张力之差[14]。

所以，若接触角（洗涤液）为零，也就是液体油污与表面的接触角为180°时，则污垢可以自发地脱离固体表面。若液体油污与表面的接触角小于180°，但大于90°时，则污垢不能自发地脱离表面，但可被液流的水力冲走（如图9.2所

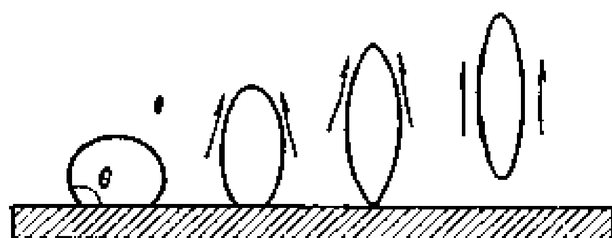


图9.2 油滴($\theta>90°$)被液流水力（箭头所示）从固体表面上完全除去

示)。而当油污与表面的接触角小于90°时，则即使有运动液流的冲击，也仍然有小部分油污残留于表面（图9.3）[15]。要除去此残留油污，需要作更多的机械功，或是通过较浓的表面活性剂溶液（浓度>cmc）的加溶作用。

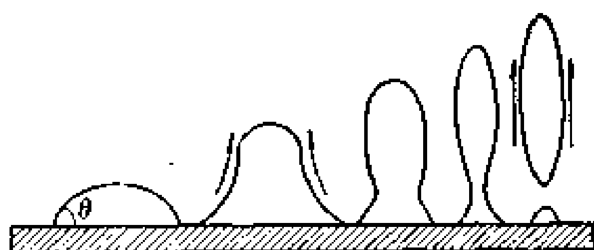


图9.3 较大油滴(θ<90°)大部分被液流水力（箭头所示）除去，有小滴残留于表面。

9.3 固体污垢的去除

如上所述，液体油污的去除，主要是依靠洗涤液对固体表面的优先润湿。去除固体污垢的机理则有所不同。这一差异主要来自两种污垢与固体表面的粘附性质不同之故。对于液体污垢，粘附强度可以很清楚地定量表示为固/液界面的粘附自由能。对于固体污垢在固体表面上的粘附，则情况复杂得多。在固体表面上固体污物的粘附很少像液体那样，扩大成一片，往往仅在较少的一些点与表面接触、粘附。一般说来，粘附的主要原因是范德华引力，其它力（如静电引力）则弱得多。静电引力可以加速空气中灰尘在固体表面的粘附，但并不增加粘附强度[16]。

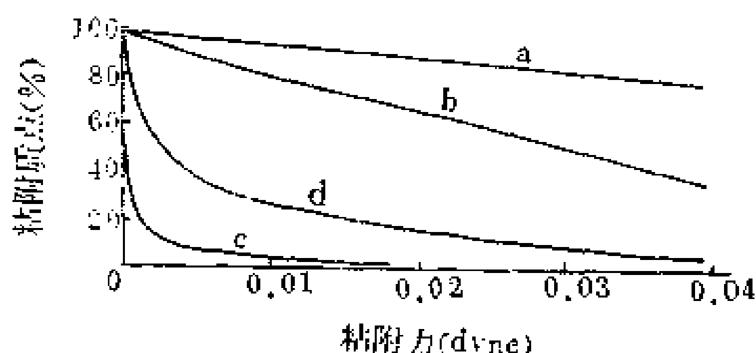


图9.4 球状金质点(3mμ直径)在聚酯片上的粘附 a.在空气中，65%相对湿度；b.在水中，固-固接触在浸入水中前发生；c.在水中，质点与表面先浸入水中，然后再相互接触；d.同c，但在接触12日之后。

质点与固体表面的粘附强度，一般随接触时间增加而增强；

在潮湿空气中的粘附强度高于在干燥空气中；在水中的粘附力要比在空气中的大为减弱。这些情况都清楚地表示于图 9.4 中（以离心法测量小质点在固体表面上的粘附力[17]）。

对于固体污垢的去除，主要是由于表面活性剂在固体质点（污垢）及固体表面上的吸附。在洗涤过程中，首先发生的是对污垢质点及表面的润湿。在水介质中，在固/液界面上形成扩散双电层，质点与固体表面所带电荷一般相同，从而在二者之间发生互斥作用，使粘附强度减弱。

洗涤液能否润湿(或浸湿)质点或表面，可以从在固体表面的铺展(或浸湿)与否来考虑。铺展系数及浸湿功为（参看 7.1 节）

$$S_{w/s}=\gamma_s-\gamma_{sw}-\gamma_w \tag{9.8}$$

$$W_i=\gamma_s-\gamma_{sw} \tag{9.9}$$

式中的符号意义同前，但角标 s 表示的“固体”意义包括质点及表面。只要 $S_{w/s}>0$ 或 $W_i>0$，则洗涤液即能在质点及表面上铺展或浸湿。由于能够铺展则必能浸湿，故只要考虑铺展（$S_{w/s}$）即已足够。一般已沾污的物品（如纺织物、器皿等），不易为纯净的水润湿。这是因为此时 γ_s 值相当低，而 γ_{sw} 及 γ_w（即水/低能表面的界面张力及水的表面张力）值则较高，于是 $S_{w/s}$ 往往小于零。若洗涤液中有表面活性剂存在时，由于表面活性剂在固/液界面和溶液表面发生吸附，γ_{sw} 及 γ_w 值大为下降，于是 $S_{w/s}$ 可能变得大于零，洗涤液就能很好地润湿质点及固体表面（一般能完全润湿，至少是改善润湿情况）。

对于液体中质点在表面上的粘附，粘附功应为

$$W_a=\gamma_{s_1w}+\gamma_{s_2w}-\gamma_{s_1s_2} \tag{9.10}$$

式中，γ_{s_1w}、γ_{s_2w} 及 $\gamma_{s_1s_2}$ 分别为固体/水溶液、质点/水溶液及固体/质点界面的界面自由能。由此式可知，若溶液中的表面活性剂在固(S_1 或 S_2)/液界面上吸附，则 γ_{s_1w} 及 γ_{s_2w} 值将降低，粘附功变小。这就是说，表面活性剂的吸附使质点与表面的粘附功降低，质点比较容易自表面除去。

表面活性剂自溶液中吸附于污垢质点及固体表面，不仅使粘附功降低，同时也可能增加质点与固体表面的表面电势（特别是离子表面活性剂），从而使质点更易自表面除去。负离子表面活性剂增加质点与固体表面的负表面电势，而非离子表面活性剂则没有明显影响。例如，炭黑质点在水中带负电荷，向正极的电泳速度约为 $3\times10^{-4}cm^2s^{-1}V^{-1}$。加入非离子表面活性剂 $C_{12}H_{25}$—O $(C_2H_4O)_nH$（其浓度约自 $4\times10^{-4}M$—$2\times10^{-2}M$）后，电泳速度基本不变；加入负离子表面活性剂 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 后，电泳速度增加，自浓度为 $1\times10^{-4}M$ 时的 $3.8\times10^{-4}cm^2s^{-1}V^{-1}$ 变至浓度为 $2\times10^{-2}M$ 时的 $6.2\times10^{-4}cm^2s^{-1}V^{-1}$；加入正离子表面活性剂 $C_{12}H_{25}N^+C_5H_5Cl^-$ 以后，电泳速度急剧下降，自浓度为 $1\times10^{-5}M$ 时的 $1\times10^{-4}cm^2s^{-1}V^{-1}$ 降至浓度为 $1\times10^{-2}M$ 时的 $-5.5\times10^{-4}cm^2s^{-1}V^{-1}$（负号表示质点荷电改变，由负电荷变为正电荷，质点向负极电泳）；其中，表面活性剂浓度大约在 $6\times10^{-5}M$ 时，质点不带电，电泳速度为零[18]。实际上，此结果即表明质点表面的 ζ 电势，受存在于溶液中的表面活性剂影响，尤其为表面活性离子电荷所制约。

固体或一般纤维表面在水中皆带负电荷，加入不同表面活性剂的影响，与对炭黑质点的上述影响相同。其它质点在水中多带负电荷，表面活性剂对其的影响亦相似。因此在一般情形中，加入负离子表面活性剂往往提高质点与固体表面的界面电势，从而减弱了它们之间的粘附力，有利于质点自表面除去；同时，也使分离了的质点不易再沉积于表面。

非离子表面活性剂不能明显地改变界面电势；可以预计，其去除表面粘附质点的能力将比负离子表面活性剂差[1]。但被吸附的非离子表面活性剂往往在表面上形成较好的空间障碍，对于防止污垢质点的再沉积有利。因而，非离子表面活性剂洗涤作用的总效果还是不差的。

正离子表面活性剂一般不能用作洗涤剂。一方面，由于其价

格较高，经济上不合算；更重要是由于正离子表面活性剂使表面电势降低或消除，于洗涤作用不利。有时，正离子表面活性剂甚至“颠倒”了洗涤作用[10]，即正离子表面活性剂水溶液的洗涤作用比纯水还低。在实验室工作中往往发现，干净的玻璃器皿盛过正离子表面活性剂溶液以后，很难用纯水洗净，器皿表面上总会挂水珠，而且易沾油污。此即由于表面活性正离子被强烈地吸附于负电性的表面上之故。

对于固体污垢的去除，质点大小有很大的关系。经验表明，污垢质点越大，则越容易去除。小于0.1μ的质点，很难从纺织物上洗掉。对于固体污垢，即使有表面活性剂存在，如果不加机械作用，也很难除去。这是因为固体（粘附）质点不是流体，溶液很难渗入到质点与表面之间。所以，必须加机械力以助溶液渗透，从而自表面除去固体污垢。质点越大，则在洗涤过程中承受水力的冲击越厉害：如图9.5所示，越靠近固体表面，液流的速度越小（在表面处速度为零），而离开表面较远处，则流速较大。因此，大质点不但因为截面积大而承受水的较大冲击力；而且，也因其离表面较远处的液流速度更高，冲击力也就更大。

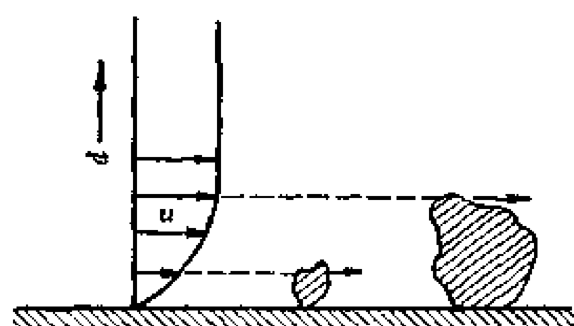


图9.5 液流中表面上不同大小质点受力的情况（u为流速，d为离开固体表面的距离）。

9.4 影响洗涤作用的一些因素

洗涤作用涉及的体系复杂多样，其过程极其复杂不容易了解清楚。因而影响洗涤作用的因素几乎遍及各方面；例如，常常发现在某些条件下，机械因素和几何因素甚至比物理化学的因素更加重要些。因此，讨论影响洗涤作用的因素时，不可能做到系

统、全面，只能对一些主要的物理化学因素进行分析、总结（虽然在实际洗涤过程中，机械作用是最重要的因素之一，但本文视其为一独立因素，不进行专门讨论）。

1. **表面张力**

表面张力是表面活性剂水溶液的一种重要的物理化学性质，而表面活性剂又是洗涤液的主要成分，故表面张力与洗涤作用的关系必然有一定的规律。

大多数优良的洗涤剂（即具有优良的洗涤作用）溶液，均具有较低的表面张力与界面张力。根据固体表面润湿的原理，对于一定的固体表面，较低表面张力的液体有较好的润湿性能；从而才可能进一步起洗涤作用。此外，较低的表面、界面张力有利于液体油污的清除（参看 9.2 节），也有利于油污的乳化，因而有利于洗涤作用。正离子表面活性剂，虽然也有不差的表面活性，其水溶液的表面张力也可达到较低的数值；但在很多情况下易吸附于固体表面，使表面疏水、容易粘附油污，故正离子表面活性剂不是好的洗涤剂。

2. **加溶作用**

表面活性剂胶团对油污的加溶可能是自固体表面去除少量液体污垢的最重要的机理[20]。不溶于水的种种物质，因其性质各异而加溶于胶团的不同部位（参看第四章），形成透明、稳定的溶液。非极性油污加溶于胶团的非极性内核中；极性油污，则根据其极性大小及结构形式不同而加溶于胶团的外壳极性基团区域，或者油污分子的极性基“锚”于胶团“表面”，而非极性碳氢链插入胶团中。因此，去除油污的加溶作用，实际上就是油污溶解于洗涤液中，从而油污不可能再沉积，大大提高了洗涤效果。

然而，这种去除油污的加溶作用机理，并不完全合乎事实。加溶作用必须发生于表面活性剂的 cmc 以上，就是说，溶液中必须有胶团存在。溶液浓度若在 cmc 以下，则洗涤作用将很小。事实上，在一般洗涤过程中表面活性剂的用量比较少，洗涤液中

表面活性剂浓度往往达不到其 cmc 值；而被洗涤的物品，特别是纤维纺织品，具有比较大的比表面，将从溶液中吸附相当大量的表面活性剂，从而使溶液中表面活性剂浓度更低于 cmc。这样，洗涤过程中的加溶作用机理就失去其存在的前提。其次，不少实验结果表明，洗涤作用和表面活性剂的其它性质（如表面活性）相似，在溶液浓度未达 cmc 以前，随浓度变大而增加；但在 cmc 以后，则基本上不再有显著变化[21]。实际上，这是以洗涤作用的实践说明：在洗涤过程中，胶团的加溶并非主要因素，而表面活性才是重要因素——在 cmc 以下，表面活性随浓度变大而增加（表现于表面张力及界面张力之下降），洗涤作用也增加；在 cmc 以上，表面活性基本不随浓度变化，此时洗涤作用也变化不大。此外实验中还发现，油污的加溶（表现为透明溶液形成，而不是乳状液）过程并不是粘附于织物表面的油污直接溶于溶液中，而是先经“卷缩”机理、脱离表面，形成悬浮的油滴，然后再加溶于胶团溶液中[11]。

由此可见，在去除表面油污的洗涤过程中，加溶作用可能不是一个主要因素。但曾发现，一些非离子表面活性剂作为洗涤剂的洗涤过程中，油污的去除程度随表面活性剂的浓度（在 cmc 以上）增加而显著地增加，这又表明了洗涤过程中加溶在起作用[22]。

在局部集中使用洗涤剂的情形中（如衣物抹上肥皂或用其它洗涤剂搓洗以及用香皂洗脸、洗手等），加溶作用则可能是清除表面油污的主要因素。

3. 吸附作用

表面活性剂在污垢及洗涤物表面上的吸附（自溶液中吸附）性质，对洗涤作用有重要的影响。这一影响主要是由于表面活性剂的吸附，使界面及表面在各种性质（如机械性质、电性质及化学性质）上均发生变化而产生的。

对于液体油污，表面活性剂在油/水界面上的吸附主要导致

界面张力降低，从而有利于油污的清洗（参看 9.2 节）。界面张力的降低，也有利于形成分散度较大的乳状液；同时由于界面吸附所形成的界面膜一般具有较大的强度，这使形成的乳状液具有较高的稳定性，不易再沉积于洗涤物表面。显然，这些情况说明了表面活性剂的界面吸附对液体污垢洗涤作用产生的影响。

表面活性剂在固体污垢质点上的吸附比较复杂，它与质点表面的性质和表面活性剂的类型、结构有密切关系。

在水介质中，一般固体质点表面带负电，不易吸附负离子表面活性剂。钠型白土就属于此类固体质点，它不易吸附负离子表面活性剂。但若质点的非极性较强，则可通过质点与表面活性剂碳氢链间的范德华引力而发生吸附；此时，质点表面的负电荷密度由于吸附了负离子而增加，这样质点之间的斥力以及质点与固体表面（一般在水介质中亦带负电）之间的斥力也相应增加，从而提高了洗涤效果。也有的固体在水中带正电，如硫酸钡质点就可以带正电。以十二烷基硫酸钠处理后，则首先易于发生化学吸附，使质点电荷减少以至接近于零，同时表面呈疏水性（因烷基朝向水中），质点容易聚沉，并再度沉积于固体表面。欲使质点重新分散并稳定地悬浮于水中，则须加入大量的表面活性剂；由于水溶液中的碳氢链与已发生化学吸附的碳氢链相互间的疏水作用，在第一吸附层上又吸附了第二层表面活性离子，此时表面活性剂的极性基朝向水中，质点表面变成亲水的，并且带负电。

由于一般固体在水介质中带负电，正离子表面活性剂对它的作用，就与上述十二烷基硫酸钠对硫酸钡质点的作用相似。因此，正离子表面活性剂不适于用作洗涤剂。因为，即使存在质点重新带（正）电并分散于水中的可能，但须耗费大量价格昂贵的正离子表面活性剂。此外，第二层表面活性剂是物理吸附的，一旦溶液中表面活性剂浓度降低，很容易脱附，质点表面重又变成疏水的和不带电的，容易发生再度沉积，降低了洗涤效果。

石蜡及炭黑这一类非极性物在水中的分散体系，其质点带负

电，周围有扩散双电层存在。在此分散体系中，加入足够量的电解质（如 NaCl）将使扩散双电层压缩、ζ 电势趋近于零，于是质点容易聚沉。加入负离子表面活性剂后，则提高此分散体系的稳定性；而且，体系的稳定性随表面活性剂的浓度变大而增加（表面活性剂浓度增加，导致表面吸附量增大，从而提高体系的稳定性）。图 9.6 即示出此种情况[23]，图示还表明，表面活性剂的碳氢链越长，则稳定作用越强。显然，这是因为碳氢链越长，则疏水作用越强，也就越易于吸附在石蜡/水界面上。

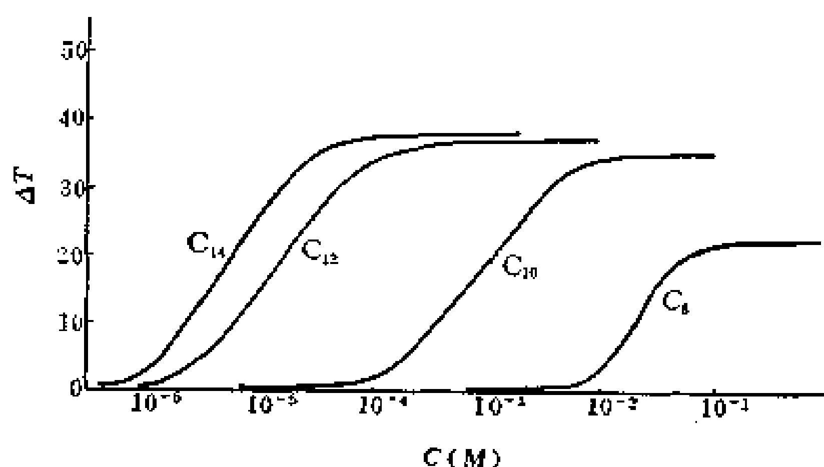


图9.6　烷基硫酸钠使石蜡溶胶的浊度降低。（ΔT 为降低值，NaCl与烷基硫酸钠的总浓度为0.5M。）

非离子表面活性剂可以吸附于一般带电的固体表面上，常常使表面的（负）ζ电势降低（也有不降低或降低不多的[24]）。值得特别指出的是：质点吸附非离子表面活性剂后，即使表面电势降低，但体系的稳定性总是大大增加（使其聚沉的电解质用量，比没有表面活性剂时，增加了一、两个数量级）。一般聚氧乙烯链作为亲水基的非离子表面活性剂，分子较大，而且亲水部分（聚氧乙烯链）几乎占全部分子的三分之二以上（甚至到五分之四）。于是，在吸附非离子表面活性剂后，疏水的质点表面变得很亲水；总之，固体表面的亲水性大大加强。在此情况下，加电解质使分散质点聚沉实际上是一种盐析（效应）过程，故所需的电解质之

量远比压缩扩散双电层、降低 ζ 电势而引起聚沉者为多，而且与反离子（与质点电荷相反的离子）的价数无关。

在很多情况下，特别是对于疏水性固体质点，非离子表面活性剂在表面上的吸附状态，多是非极性碳氢链大部分与固体接触，亲水的聚氧乙烯链则只是小部分与固体接触，大部分都伸向水中，形成较厚的质点保护层（水化层），造成了防止了质点相互接近的空间阻碍，提高了分散体系的稳定性。对于洗涤作用而言，即污垢质点不易再沉积，达到良好的洗涤效果。

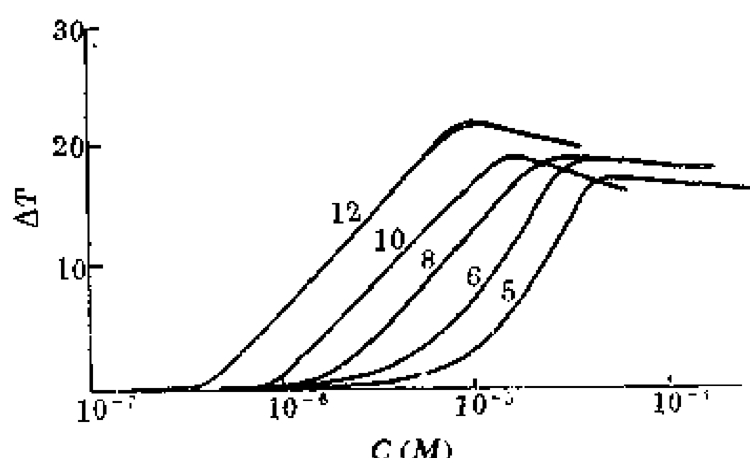


图9.7　十二醇聚氧乙烯醚使石蜡溶胶的浊度降低（ΔT 为降低值，数字表示氧乙烯单元数，NaCl浓度为0.5M。）

非离子表面活性剂在吸附后，成为质点表面的水化保护层，从而使体系稳定性增高的作用，在图9.7中表现得很清楚。此图表明，虽然所使用表面活性剂的疏水基相同（$C_{12}H_{25}$—），但亲水的聚氧乙烯链长不同，其中链越长者，对石蜡质点的悬浮、稳定作用越强。显然，这是由于长链吸附层的厚度以及水化程度较大之故。

表面活性剂在各种纤维上的吸附情况，亦各不相同。非离子表面活性剂在非极性纤维（如聚丙烯纤维）上的吸附，是通过碳氢链与碳氢链间的疏水效应实现的，表面活性剂的疏水基朝向非极性纤维，而亲水基(聚氧乙烯链)则朝向水中。负离子表面活性剂在非极性纤维上的吸附亦是如此。非离子表面活性剂在亲水性甚强的棉纤维上的吸附则有所不同。聚氧乙烯链可以通过链中的醚键氧原子与棉纤维表面的羟基形成氢键，从而吸附于表面[1]，其疏水基朝向水中，使得原来亲水的纤维素表面变得疏水。负离

子表面活性剂的吸附则无此种情况。无论是从非极性表面，还是从亲水性甚强的棉纤维表面，非离子表面活性剂去除油污的能力都比负离子表面活性剂强，其原因[2]也正在于此，去除固体污垢的情况也相似。一般，正离子表面活性剂总是以其疏水基朝向水中的方式而被吸附，故其洗涤作用最差。

4. 表面活性剂疏水基长度

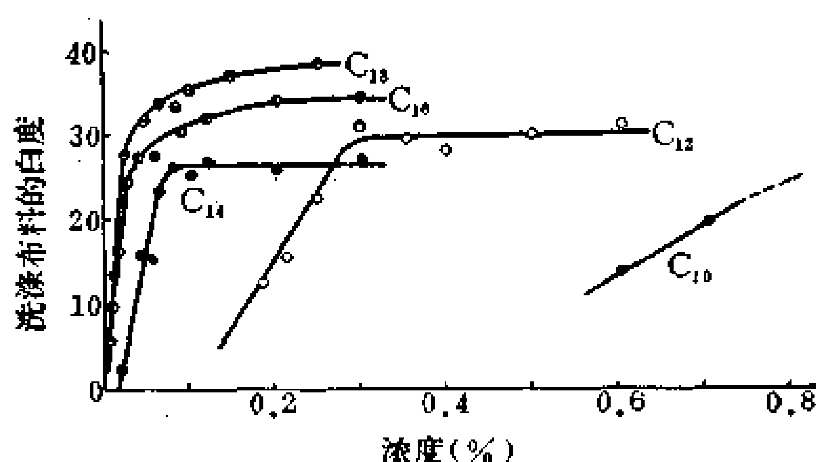


图9.8 烷基硫酸钠的洗涤曲线(55℃)

在表面活性剂的同系物中，碳氢链长与物理化学性质（如表面活性、润湿性、乳化性等）有密切关系，在洗涤性能上的表现也不例外。一般地说，碳氢链较长者，洗涤性能较好。图9.8及图9.9示出烷基硫酸钠及脂肪酸钠的洗涤性能[21]。前者的规律性较好：表面活性剂的碳原子越多（即疏水基越长），其

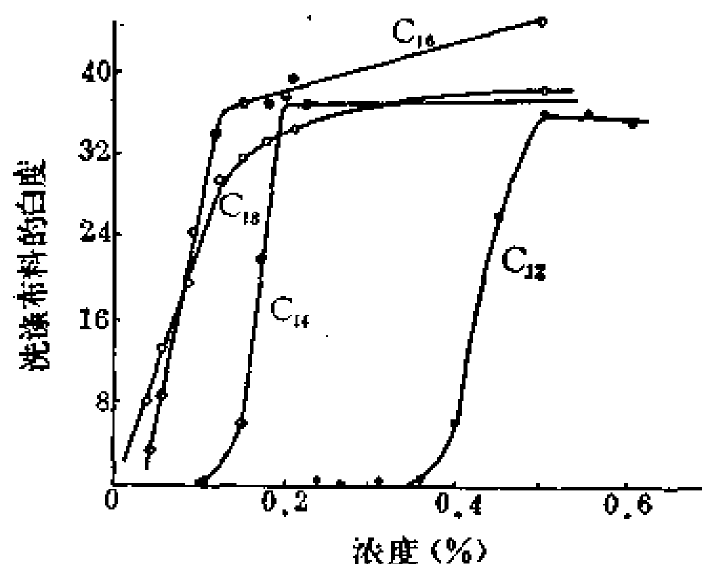


图9.9 钠皂的洗涤曲线(55℃)

洗涤性能越好；后者的规律性稍差，十八酸钠与十六酸钠的次序略有些颠倒。如果提高后者的实验温度，则可得到与前者相同的规律[21]。因此，这种次序颠倒的情况可能是由于在实验温度下，长链皂的溶解度太小，因而不能充分发挥其洗涤能力所致。图9.10示出脂肪酸皂在较低温度时的洗涤作用；其中，在浓度较大时，十八酸钠、十六酸钠表现出的洗涤能力皆比十四酸钠、十二酸钠低。这也是因为在此（较低）温度时，C_{18} 及 C_{16} 皂的溶解度太小（未超过cmc)之故。

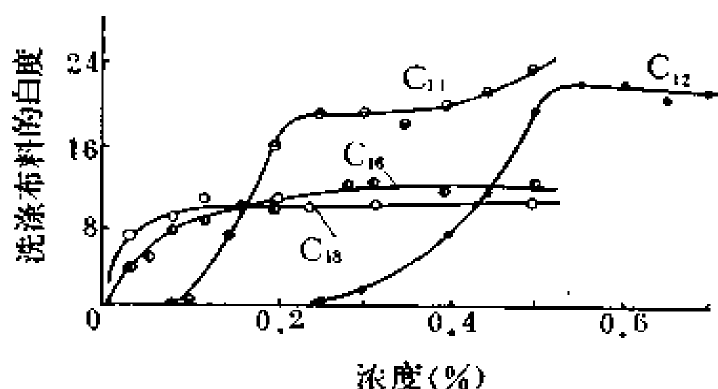


图9.10 钠皂的洗涤曲线(38℃)

5. 乳化与起泡

对于少量油污，表面活性剂胶团的加溶作用在洗涤过程中有重要的影响。但同时，也有不少事实与此论述不符。然而，无论如何，不管油污多少，乳化作用在洗涤过程中总是相当重要的。要使乳化作用顺利进行，必需加入高表面活性的表面活性剂，以最大限度地降低界面张力。这样，只需要最小的机械功（略作搅动）即可乳化。在降低界面张力的同时，界面吸附伴随发生，形成有一定强度的界面膜，有利于乳状液的稳定，油污质点也就不易再沉积于固体表面了。当然，仅仅只是油污质点的乳化、分散是不足以有效地完成洗涤过程的，还需要考虑前面讨论过的各种因素。

起泡作用与洗涤作用的关系，不像乳化作用与洗涤作用那样清楚。习惯上，往往把起泡作用与洗涤作用混为一谈，认为一种洗涤液的好坏决定于其起泡作用。实际上并非如此。很多经验告诉我们，二者之间没有直接相应的关系。在很多场合中，采用低

泡型的表面活性剂水溶液进行洗涤，效果很好；由此可见，泡沫与洗涤作用并没有直接的关系。但在某些场合下，泡沫还是有助于去除油污的。例如，洗涤液形成的泡沫可以把从玻璃表面洗下来的油滴带走；擦洗地毯时，泡沫亦有助于带走尘土污垢[23]。另外，泡沫的存在，有时的确可以作为洗涤液尚为有效的标志，因为脂肪性油污对洗涤剂的起泡力往往有抑制作用。

总括而言，在工业洗涤过程或家庭洗衣机中，很难明显看出泡沫对洗涤作用有直接的帮助。

9.5 助洗剂

在一般的洗涤剂配方中，除了作为重要成份的表面活性剂外，还含有大量无机盐，少量的其它有机添加剂。这些物质在洗涤过程中各有其特殊作用，但其共同之处是提高洗涤效果，故统称之为助洗剂。

一般洗涤剂中，表面活性剂约占10—30%，助洗剂约占30—80%。助洗剂中，主要是无机盐，如磷酸钠类、碳酸钠、硫酸钠及硅酸钠等；还有少量有机助洗剂，如羧甲基纤维素钠盐及烷基单乙醇酰胺等（后者也可归于表面活性剂中）。

磷酸钠盐中常用者为三聚磷酸钠，$Na_5P_3O_{10}$；焦磷酸钠，$Na_4P_2O_7$；也有时用玻璃状的多聚偏磷酸钠，$(NaPO_3)_n$。磷酸盐助洗剂的作用主要是：(1)与水中的多价金属离子螯合，以避免这些金属离子与离子表面活性剂作用生成不溶物污垢，沉积于洗涤物表面；(2)本身也有一定的洗涤作用及质点悬浮作用，即使无表面活性剂存在时，也有助于洗涤过程进行。磷酸钠盐容易吸附于质点及洗涤物表面，大大增加其表面荷电（多磷酸根的负电荷数较多），从而有利于质点悬浮，防止了质点发生沉积，故对于洗涤有利。

硫酸钠常常是合成洗涤剂的副产物（如在烷基硫酸钠及烷基苯磺酸钠的合成过程中，多余的硫酸与碱中和即得硫酸钠）。它与

其它无机盐一样，有降低表面活性剂的 cmc、提高其表面活性的作用（参看第三、四章），并促使表面活性剂易吸附于质点及洗涤物表面，增加质点的分散稳定性，进而防止沉积。当然，无机盐的作用是随其浓度而变化的。若浓度过高，则往往适得其反，即其助洗作用反而下降；这是由于表面活性剂的吸附达到饱和以后，再增加无机盐浓度只会引起表面电势降低，从而不利于洗涤作用[23]。图 9.11 及 9.12 显示了无机盐 NaCl 对烷基硫酸钠溶液洗涤作用的影响。

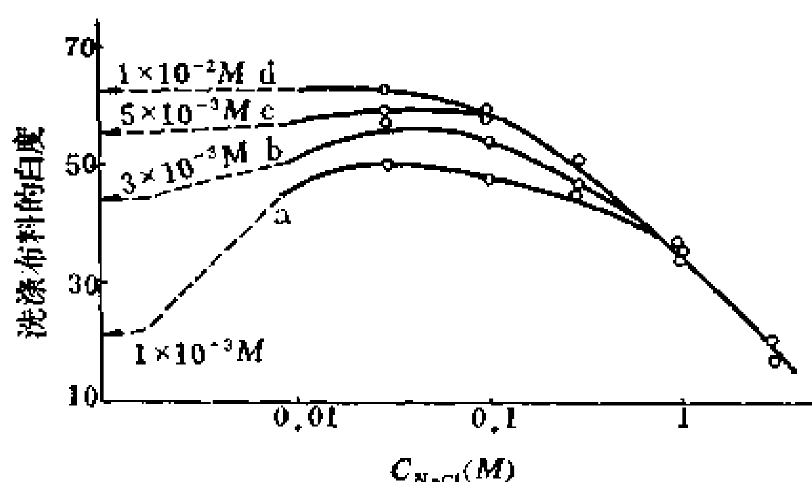


图9.11 NaCl 对 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液（不同浓度）洗涤作用的影响

碳酸钠的主要作用是调节 pH。高 pH 值可增加表面负电荷，有利于洗涤。硅酸钠的主要用途是防腐蚀，同时也有提高 pH 的作用。

羧甲基纤维素钠盐是一种很好的防质点沉积剂，一般通过一氯醋酸钠与碱纤维素作用制成。用于洗涤剂中的羧甲基纤维素钠盐，其羧甲基取代程度大约为0.6—0.7，在水

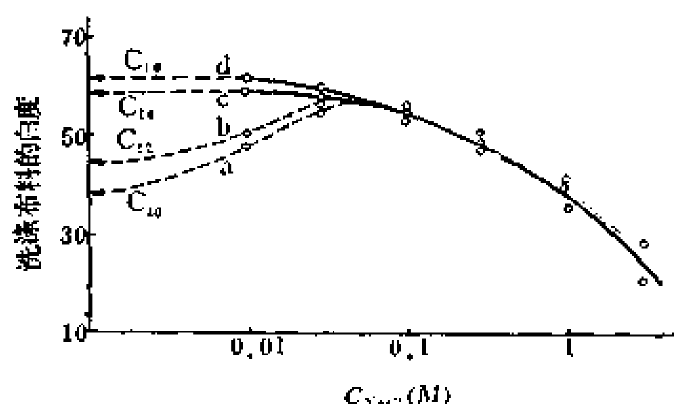
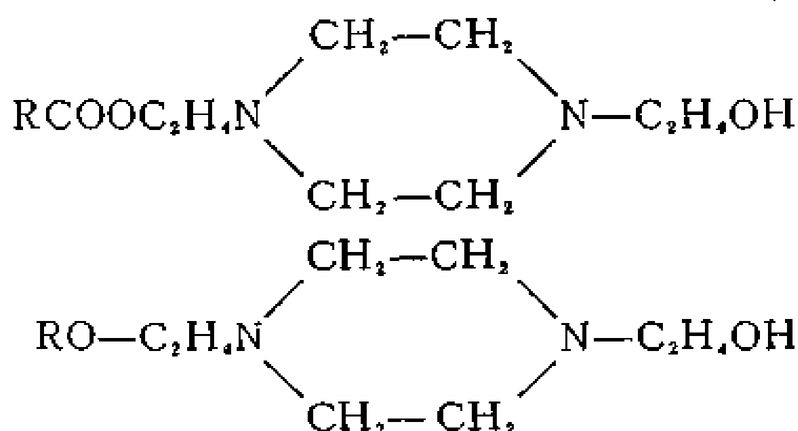


图9.12 NaCl对烷基硫酸钠（不同链长）溶液洗涤作用的影响

中的溶解速度比较快，水溶液粘度不大。羧甲基纤维素钠是高分子电解质，容易吸附于固体质点表面上，并使表面电荷密度大为增加，从而增加了质点的分散稳定性，防止其再沉积于表面。当然，羧甲基纤维素钠的这种吸附性能，也会在洗涤物表面上表现出来。所以，除了良好的防止再沉积作用外，羧甲基纤维素钠也有去除污垢的作用。用含有羧甲基纤维素钠的洗涤剂洗出来的白布，往往有更高的白度，显示了羧甲基纤维素钠优良的助洗作用。

其它有机物添加剂，如月桂酰单乙醇胺、月桂酰二乙醇胺，以及常在十二烷基硫酸钠中加入的月桂醇，其作用主要是增加起泡性能。同时，由于能提高表面活性剂的表面活性，这些添加剂必然也具有助洗作用。此类添加剂大多数为水溶性甚差的极性有机物，它们与表面活性剂相似，具有"两亲分子"结构。除上述者外，还有如 $C_{12}H_{25}NHCOCH_3$（乙酰十二胺）、$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_2—N(C_2H_4OH)_2$（十二烷基苯磺酰二乙醇胺）以及



等，也都可用作助洗剂[26]。

肥皂作为洗涤剂在普通水（硬水）中使用时，水中的钙、镁离子将与肥皂作用生成沉淀（脂肪酸钙、脂肪酸镁），这些沉淀往往容易再沉积于纤维上。如将某些表面活性剂或有机物添加剂与肥皂混合使用，则可以防止肥皂与硬水作用生成沉淀。在有机物添加剂中，脂肪醇、甘油单脂肪酸脂以及烷基醇酰胺等，均有此种作用。此类防止钙（镁）皂沉淀生成的试剂，也叫作钙皂分散

剂。

非离子表面活性剂，特别是聚氧乙烯链较长的非离子表面活性剂，是很好的钙皂分散剂。但与肥皂混合使用时，其洗涤效果并不很好。在洗涤作用上，非离子表面活性剂似乎与肥皂存在着对抗效应[27]。

实验中发现，性能优良的钙皂分散剂，多是具有庞大极性基团结构的表面活性剂。表 9.2 列出一部分典型的钙皂分散剂。由表中数据可以看出，非离子表面活性剂 (4、5) 的钙皂分散作用最好，两性表面活性剂 (6、7)也不错，负离子表面活性剂稍差。但在洗涤作用（与肥皂复配）上，非离子表面活性剂最差，而负离子及两性表面活性剂的使用效果都较好。

表9.2 一些作为钙皂分散剂的表面活性剂

表　面　活　性　剂	钙皂分散作用*[27]
1. $RCH(SO_3Na)COOCH_3$	9
2. $RCH(SO_3Na)CON(C_2H_4OH)_2$	8
3. $RCONHCH_2CH(SO_4Na)CH_3$	5
4. $RCONH(C_2H_4O)_{11}H$	3
5. $RCON(C_2H_4O)_7H_2$	2
6. $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$	3
7. $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_4^-$	4

* 防止100克油酸钠在硬水(333 ppm $CaCO_3$)中产生沉淀所需之量（克）[27]。

除了起钙皂分散作用外，此类钙皂分散剂还能与肥皂（在水中）形成混合胶团，常使肥皂的 cmc 下降而接近钙皂分散剂的 cmc。此外，整个混合物还具有较好的溶度。所有这些因素，均有利于提高洗涤效果[28]。

9.6 干　洗[1,29]

干洗是指在有机溶剂中的洗涤作用。对于某些纺织品，用水

洗不方便或不易洗净，则采用干洗的方法。一般使用轻石油烃或氯化烃等有机溶剂用以洗净重油污的纺织品。为了洗去水溶性好的或亲水性强的污垢，还需要在体系中加入少量水和表面活性剂，表面活性剂能防止溶剂中固体污垢质点的再沉积。在非水体系中，质点在分散介质中比较稳定地悬浮、分散的主要原因不再是质点电荷引起的互斥作用，而可能是表面活性剂的吸附。表面活性剂吸附于固体表面时，其极性头朝向固体，而碳氢链则朝向有机溶剂中。这样，就在固体表面形成了一层空间阻碍的保护层，以防止质点聚集或再沉积于纺织品表面。

少量水的存在，可使质点及纺织品表面水化，从而易与表面活性剂的极性基发生相互作用，有利于表面活性剂在固体表面（特别是一般极性表面）的吸附。另外，在非水溶剂中表面活性剂形成胶团时，少量的水及其水溶性污垢往往同时被加溶于胶团内部（极性基团）；若无少量水存在，则水溶性污垢很难自纺织品表面去除。

干洗过程中，一般使用油溶性的表面活性剂，如石油磺酸盐、烷基苯磺酸钠（或胺盐）、琥珀酸酯磺酸钠以及聚氧乙烯化的磷酸酯、酰胺、烷基酚等[30]。

参 考 文 献

[1] M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", chapter 10, John-Wiley & Sons, New York (1978).

[2] T. Fort, H. R. Billica, T. H. Grindstaff, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 354 (1968).

[3] J. C. Illman, B. M. Finger, W. T. Shebs, T. B. Albin, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 379 (1970).

[4] B. R. Ray, J. R. Anderson, J. J. Scholz, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1220 (1958).

[5] F. van V. Vader, H. Dekker, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3556 (1964).

[6] W. A. Zisman, in "Contact Angle, Wetting, and Adhesion", p. 1, F. M. Fowkes, ed., ACS, Washington, D. C. (1964).

[7] E. Wolfram, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **182**, 75 (1962).

[8] L. -H. Lee, *J. Applied Polym. Sci.*, **12**, 719 (1968).

[9] D. K. Owens, *J. Applied Polym. Sci.*, **8**, 1465 (1964).

[10] J. C. Stewart, C. S. Whewell, *Text. Res. J.*, **30**, 903 (1960).

[11] H. Schott, in "Detrgency, Theory and Test Method", part 1, chapter 5, W. G. Cutler, R. C. Davis, ed., Marcel Dekker, New York (1972).

[12] N. K. Adam, D. G. Stevenson, *Edeavour*, **12**, 25 (1953).

[13] W. Kling, *Kolloid-Z.*, **115**, 37 (1949).

[14] R. P. Dron, in "Contact Angle, Wetting, and Adhesion", p. 310, F. M. Fowkes, ed., ACS, Washington, D.C. (1964).

[15] A. M. Schwartz, in "Surface and Colloid Science", Vol. 5, p. 195, E. Matijevic, ed., Wiley, New York (1972).

[16] H. Lange, in "Solvent Properties of Surfactant Solutions", chapter 4, K. Shinoda, ed., Marcel Dekker, New York (1967).

[17] G. Bohme, W. Kling, H. Krupp, H. Lange, G. Sandstede, G. Walter, *Z. Angew. Phys.*, **19**, 265 (1965).

[18] W. Kling, H. Lange, *Kolloid-Z.*, **127**, 19 (1952).

[19] E. Götte, *Kolloid-Z.*, **64**, 331 (1933).

[20] J. W. McBain, in "Advances in Colloid Science", Vol. 1, p. 99, E. O. Kraemer, ed., Wiley-Interscience, New York (1942).

[21] W. C. Preston, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 84 (1948).

[22] M. E. Ginn, J. C. Harris, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 605 (1961).

[23] W. G. Cutler, R. C. Davis, H. Lange, in "Detergency, Theory and Test method", part 1, chapter 4, W. G. Cutler, R. C. Davis, ed., Marcel Dekker, New York (1972).

[24] H. Schott, in "Detergency, Theory and Test Method", part 1, chapter 6, W. G. Cutler, R. C. Davis, ed., Marcel Dekker, New York (1972).

[25] A. M. Schwartz, J. W. Perry, J. Berch, "Surface Active Agents", chapter 21, Interscience, New York (1958).
[26] 同 [25], chapter 12.
[27] W. M. Linfield, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **55**, 87 (1978).
[28] J. K. Weil, W. M. Linfield, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **56**, 85 (1979).
[29] A. M. Schwartz, J. W. Perry, J. Berch, "Surface Active Agents", chapter 24, Interscience, New York (1958).
[30] A. R. martin, Kirk-Othmer Encycl. *Chem. Technol.*, 2nd ed., **7**, 307–26 (1965).

第十章 表面活性剂的化学结构与性能的关系

现代生产不断发展，表面活性剂科学也在不断发展。表面活性剂的品种日益增多，应用范围逐渐扩大，人们对表面活性剂物理化学性质的了解也更加深入。如何从复杂纷纭的现象中很好地认识表面活性剂的发展规律？事物的发展是事物自己内部必然的运动；也就是事物发展的根本原因在于事物内部；同时，事物的发展也必然与周围的事物有联系和影响。因此，欲研究表面活性剂所具有的物理化学性质和实际应用中的一些特性，就要自其内部寻找发展的根据，并研究其与周围事物的联系。表面活性剂各种性质的表现，其内部根据（内因）即在于化学结构。不同的结构有不同的性质，性质的变化则与物质所处的条件(外因)有关。在本章中，我们根据部分已知材料，对表面活性剂的化学结构与性质的关系，作一初步总结；其目的是进一步认识表面活性剂性质与应用的规律，以便在实际工作中，应用表面活性剂解决某一具体问题时有所依据，不致于因问题复杂而茫然不知所措。

在第一章中早已指出，“两亲分子”为表面活性剂的化学结构特点，即同一分子中同时具有亲水和亲油两部分。此种结构上的两亲特点，决定了表面活性剂的许多物理化学性质，是产生表面活性的内在原因。然而，除了笼统地阐明表面活性剂的一般结构特性外，对于不同种类的表面活性剂，还须进一步考虑其它结构细节，对于具体事物作具体分析；否则，就不可能认识任何矛盾的特性，对于表面活性剂的作用就只能是知其然而不知其所以然。

关于表面活性剂的结构与基本物理化学性质的关系，以前各章中分别有所论述。本章主要是联系结构对表面活性剂的润湿、乳

化、分散、起泡、洗涤作用等应用性能以及某些特殊性质，如毒性、杀菌作用、生物降解、纤维处理作用等，进行初步探讨。亦将涉及基本物理化学性质，但不作专门、全面的讨论。

10.1 表(界)面张力的降低

在溶液中，表面活性剂使溶剂（一般为水）的表面张力（或油/水界面张力）降低是表面活性的标志，此乃其最重要的性质之一；故溶液表面张力的降低，可作为表面活性剂表面活性大小的量度。如何具体衡量？根据大量实验事实的分析、归纳，表面张力降低的量度可分为两种：一是降低溶剂表面张力至一定值时，所需表面活性剂的浓度；二是表面张力降低所能达到的最大程度（即溶液表面张力所能达到的最低值，而不管表面活性剂的浓度如何)。前一种量度称为表面活性剂表（界）面张力降低的效率，后一种量度则称为表面活性剂表（界）面张力降低的能力。表面活性剂的效率与能力不一定平行；效率高者可以是能力强者，也可以是能力较差的。例如，对于表面活性剂同系物，若以cmc 的倒数代表降低表面张力的效率，则随亲油基碳原子数的增加，其效率亦增加(即cmc下降)，但降低表面张力的能力（以cmc时表面张力的降低值表示）则基本不变。以 $C_nH_{2n+1}SO_4Na$ 系列($n=8$、10、12、14、16)为例：其cmc 值随碳原子数的增加而规律地减小，每增一个碳原子，则cmc 减小一半；而溶液在 cmc 时的表面及界面张力则差别不大。当$n=8$、10、12、14、16时，该烷基硫酸钠系列在 cmc 时的庚烷/水溶液的界面张力，分别为 12、12、10、8、8 达因/厘米[1]。

对于表面活性剂的表（界）面张力的降低效率，我们可以作如下考虑[2]：根据 Gibbs 吸附定理，表面张力降低即表示表面发生正吸附，即表面上的溶剂分子被表面活性剂分子所取代，产生“表面过剩”。表面活性剂降低表面张力的效率，应该反映出表面浓度与内部浓度的比值 C_{2s}/C_2(C_{2s} 及 C_2 分别表示表面浓度及内

部浓度）。自表面过剩(Γ)的定义，可近似地得出

$$C_{2s}=(1000\Gamma/d)+C_2 \qquad (10.1)$$

其中，d为表面相(区域）的厚度，以厘米表示；C_{2s}及C_2皆以摩尔/升表示；Γ以摩尔/厘米^{2}表示。对于表面活性剂，一般

$$\Gamma\approx 2-5\times 10^{-10}\text{摩尔/厘米}^2$$

$$d\approx 2-5\times 10^{-7}\text{厘米}$$

$$C_2\approx 0.1$$

于是$C_{2s}\approx 1000\Gamma/d$，而$C_{2s}/C_2\approx 1000\Gamma/dC_2$。

在一般情形中，当表面张力降低20达因/厘米时，Γ值即接近最大值。此时，对大多数表面活性剂而言，其分子在表面上或多或少地处于直立或倾斜状态。我们如若假定表面区域的厚度d取决于表面活性剂分子在表面的高度，则d与每个吸附分子的平均面积A_2成反比：A_2越大，则分子越倾斜；A_2越小，则表示分子在表面越近于直立状态。亦即

$$A_2=K/\Gamma=K'(1/d) \qquad (10.2)$$

K与K'皆为常数，于是Γ/d可看作是一常数，则

$$C_{2s}/C_2=(K_s/C_2)_{\pi=20} \qquad (10.3)$$

其中，$K_s=1000\Gamma/d=1000K/K'$。此关系表明：降低20达因/厘米表（界）面张力所需表面活性剂在溶液内的浓度，可以作为表（界）面张力降低的效率的量度。从此式看出，所需浓度越低，则效率越高。

可以近似地用热力学函数自由能(G)表示此种关系：

$$C_{2s}/C_2=\exp(-\Delta G/RT)$$

ΔG为将一表面活性剂分子，自溶液内部迁移至表面相的自由能变化。在$\pi=20$时

$$\lg(C_{2s}/C_2)=\lg(K_s/C_2)_{\pi=20}=-\Delta G/2.303RT \qquad (10.4)$$

上式可化为

$$\mathrm{p}C_{20}\equiv\lg(1/C_2)_{\pi=20}=(-\Delta G/2.3RT)-\lg K_s \qquad (10.5)$$

$\mathrm{p}C_{20}$定义为$\lg(1/C_2)_{\pi=20}$，即$-\lg(C_2)_{\pi=20}$（形式上与pH=

$-\lg a_H$+相似)。表10.1中列出一些pC_{20}的数值。pC_{20}值越大，表示降低表面张力的效率越高；pC_{20}值增加一单位，表示该表面活性剂的降低表面张力的效率提高十倍。

对于有直链结构的表面活性剂，如$CH_3(CH_2)_{n-1}W$（W表示分子的亲水部分），ΔG可分解为$\Delta G(-CH_3)$，$\Delta G(-CH_2-)$及$\Delta G(-W)$，于是

$$\Delta G = n\Delta G(-CH_2-) + \Delta G(-W) + [\Delta G(-CH_3) - \Delta G(-CH_2-)] \qquad (10.6)$$

其中，$[\Delta G(-CH_3) - \Delta G(-CH_2-)]$为恒值（常数）；将上式代入式(10.5)中，得

$$pC_{20} = n\,\frac{-\Delta G(-CH_2-)}{2.3RT} + \frac{-\Delta G(-W)}{2.3RT} + K_1 \qquad (10.7)$$

式中，$K_1 = [\Delta G(-CH_2-) - \Delta G(-CH_3)]/2.3RT - \lg K$。

对于直链表面活性剂的同系物，即具有相同亲水基者，在温度相同时，一般$\Delta G(-W)$近似相等，故得

$$pC_{20} = \left[\frac{-\Delta G(-CH_2-)}{2.3RT}\right]n + K_2 \qquad (10.8)$$

常数K_2反映了亲水基迁移至表面的自由能增加。K_2一般是负的，其值越大则表示亲水基迁移至表面的自由能增加越多。

在水溶液中，表面活性剂的效率随其亲油性增强而增加。式(10.8)表明效率因子pC_{20}是直链亲油基中碳原子数的线性函数（随碳原子数增加而增加）。图10.1即表明一些表面活性剂同系物的pC_{20}与直链亲油基中碳原子数的关系。经验表明，亲油基中的一个苯环($-C_6H_4-$)约相当于3.5个CH_2基。亲油基链有分支或双键时，则表面活性剂降低表面张力的效率变小；与同碳原子数的直链相比，带有分支的链所起的作用大致等于同碳原子数直链的三分之二。例如，$C_6H_{13}CH(C_4H_9)CH_2-C_6H_4-SO_3Na$降低表面张力的效率大致在正十烷基苯磺酸钠与正十二烷基苯磺酸钠

之间。若将碳原子数较多的部分(C_6H_{13}—)作为支链，其“效率”即相当于直链的三分之二。当亲水基不在亲油基端点位置时，则

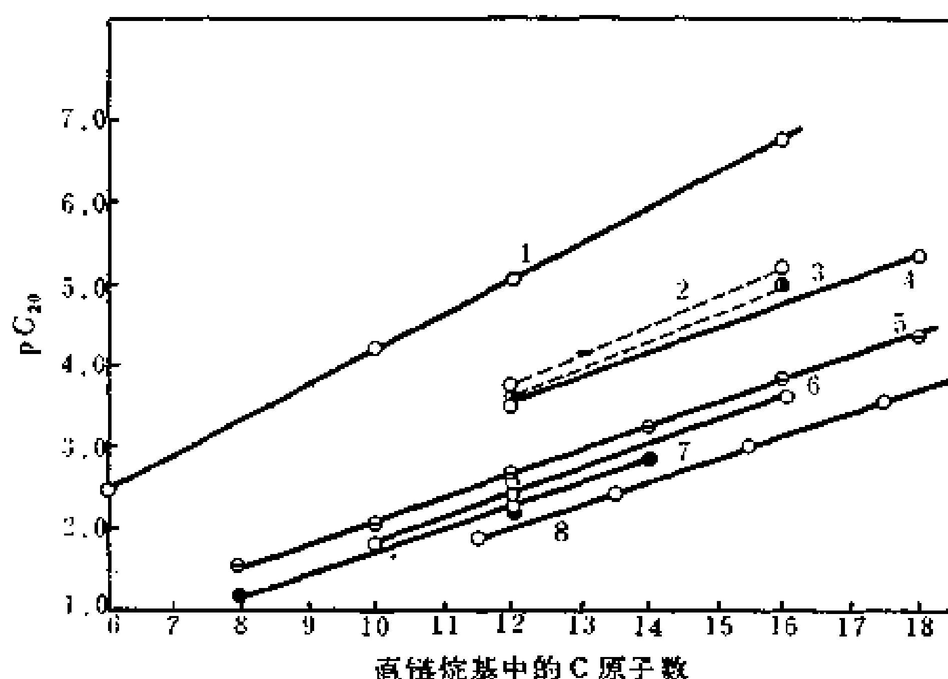


图10.1 亲油基链长对降低表（界）面张力效率的影响
在表面上：1.$R(OC_2H_4)_6OH$(25℃)；　4.$RN(CH_3)_2O$(25℃)；
6.RSO_4Na及RSO_3K(25℃)；　7.RC_5H_5NBr(30℃)；
8.p-$R'C_6H_4SO_3Na$(70℃，$R=R'+3.5$)；
在0.1M NaCl中：2.RSO_4Na(25℃)；　3.$RN(CH_3)_3Cl$(25℃)；
在水/庚烷界面上：5.RSO_4Na(25℃)

亲油基实际上即有分支存在。例如，在75℃时对位正十二烷基-6-苯磺酸钠，$C_6H_{13}CH(C_5H_{11})$—⟨苯环⟩—SO_3Na，其效率与对位正十烷基苯磺酸钠(n-$C_{10}H_{21}$—⟨苯环⟩—SO_3Na)相同[3]。

对于$RCOO(CH_2)_nSO_3Na$系列($n=2,3,4$)，在—COO—与—SO_3Na之间的一个CH_2基大致只相当于R中（直链部分）的1/2个CH_2基。在R—$(OC_2H_4)_nSO_4Na$类化合物中($n=1,2,3$)，不管$n=1$或2，或3，—$(OC_2H_4)_n$—总是相当于两个半CH_2基团。在季铵盐类以及叔胺氧化物类表面活性剂中，联结在N原子上的短链烷基(碳原子数小于4者；包括吡啶基)的碳原子数多少似乎

影响不大，降低表面张力的效率几乎完全决定于长碳氢链的碳原子数。

表10.1 一些表面活性剂系列在水溶液中的 $\Delta G(—CH_2—)$值及K_2值[2]

表面活性剂系列	温度(℃)	$\Delta G(—CH_2—)$	K_2
RSO_4Na或RSO_3K	25	$-0.70RT$	-1.12
RSO_4Na 或 RSO_3K	60	$-0.67RT$	-1.26
$RC_6H_4SO_3Na$	70	$-0.65RT$	-1.27
RC_5H_5NBr	30	$-0.68RT$	-1.27
RSO_4Na (庚烷/水界面)	50	$-0.66RT$	-0.74
$RN(CH_3)_3Cl$ (在0.1MNaCl中)	25	$-0.76RT$	-0.295
$R(OC_2H_4)_6OH$	25	$-0.99RT$	-0.08

表 10.1 列出一些表面活性剂系列的 $\Delta G(—CH_2—)$ 值及 K_2值。显然，表中前五个系列的 $\Delta G(—CH_2—)$值比第六、七系列小。关系式$C_{2s}/C_2=\exp(-\Delta G/RT)$表明，这一现象反映出：在强电解质溶液中的离子型表面活性剂，比在无强电解质溶液中的更容易迁移至表面。亦即，在 NaCl 溶液表面，表面活性离子的排列比在无 NaCl 时更加紧密。对于非离子表面活性剂系列 $R(OC_2H_4)_6OH$，较大的 $-\Delta G$ 值亦表明，其亲油基更易于自水溶液环境迁移至表面。表中的 K_2 值较小者，也反映迁移亲水基至表面（或界面）所需之功较小。

对于有相同亲油基的聚氧乙烯化的非离子表面活性剂，效率因子pC_{20}与氧乙烯基的数目近于呈直线关系(在$n=7—30$范围内)：

$$pC_{20}=A+Bn$$

表10.2列出一些非离子表面活性剂系列的A、B值。表10.2中的数据表明，非离子表面活性剂降低表面张力的效率，随聚氧乙烯链中氧乙烯数目的增加而缓慢地下降。

若在水溶液中加入所谓“水结构促进剂”（如果糖和木糖）或“水结构破坏剂”（如 N-甲基乙酰胺），则聚氧乙烯型的非离子

表10.2 一些非离子表面活性剂的A、B值

表面活性剂系列	温度(℃)	A	B	参考文献
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$	23	5.92	−0.083	[4]
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$*	55	5.68	−0.010	[5]
p-t-$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_nOH$*	25	5.41	−0.069	[6]
$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_nOH$*	25	5.47	−0.022	[7]
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_nOH$*	25	6.78	−0.021	[8]

* 非单一化合物，但经分子蒸馏提纯。

表面活性剂降低表面张力的效率有显著变化[9]。图10.2示出辛基苯酚聚氧乙烯醚（$n=9$）水溶液的表面张力-浓度曲线。溶液中加入N-甲基乙酰胺后，辛基苯酚聚氧乙烯醚的cmc大为增加，亦即其降低水的表面张力的效率大为降低；而加入果糖和木糖后，则使其降低水表面张力的效率增加；但对于降低水表面张力的能力，则影响不大。

对于表面活性剂降低表（界）面张力的能力，可作如下考虑[2]。自图3.2中看到，当溶液中表面活性剂的浓度增加时，表面张力不断下降，达到cmc以后则变化不大，故一般即以cmc时的表面张力降低值（表面压）作为“能力”的量度。

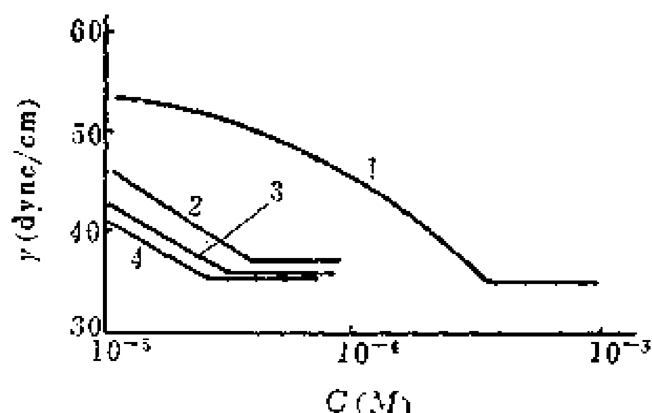


图10.2 C_8H_{17}—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_9H$ 水溶液的表面张力

1.加N-甲基乙酰胺($3M$)； 2.无添加物； 3.加果糖($1M$)； 4.加木糖($1M$)。

表面活性剂浓度接近（但低于）cmc时，表面吸附已达饱和（即$\Gamma=\Gamma_m$）。此时，表面张力与浓度的关系可表示为

$$d\gamma=-2.3K\Gamma_m RTd\lg C_2 \qquad (10.9)$$

即在一定的浓度范围内，表面张力与浓度的对数呈直线关系（$-d\gamma/d\lg C_2=$常数）。在一般情形中，当溶液表面张力下降了20达因/厘米（即 $\pi=20$）以后，表面吸附接近饱和，故可以选择 $\pi=20$ 时的 γ_2 及相应的 C_2 代入上式，即得积分式

$$-\Delta\gamma=(\gamma_0-\gamma_2)+(\gamma_2-\gamma_{cmc})$$

$$=20+2.3K\Gamma_m RT\lg\frac{C_{cmc}}{C_{2,\pi=20}} \qquad (10.10)$$

$-\Delta\gamma$ 即为总表面张力降低，即 cmc 时的表面张力降低(π_{cmc})，可用来表示表面活性剂降低表面张力的能力。γ_0 及 γ_{cmc} 分别为溶剂及溶液（cmc 时）的表面张力；K为一简单常数，对于非离子表面活性剂以及在过量无机盐溶液中的离子表面活性剂（1-1 型），$K=1$；对于未加盐的1-1型表面活性电解质，则$K=2$。

式(10.10)亦可写为

$$-\Delta\gamma=\pi_{cmc}=20+2.3K\Gamma_m RT(\lg C_{cmc}+pC_{20}) \qquad (10.11)$$

由于在 $C_{2,\pi=20}$ 时的表面吸附已接近饱和，即$\Gamma_{20}\approx\Gamma_m$。故上式可写为

$$-\Delta\gamma=\pi_{cmc}=20+2.3K\Gamma_{20}RT(\lg C_{cmc}+pC_{20}) \qquad (10.12)$$

表10.3列出一些表面活性剂的$C_{cmc}/C_{2,\pi=20}$，Γ_{20} 以及 π_{cmc} 的数值，也包括自式(10.10)计算出来的 π_{cmc} 值。这些数据表明：直链的 1-1 型离子表面活性剂，$C_{cmc}/C_{2,\pi=20}$ 之值变化不大（不论是碳氢链长或是温度发生变化），在 1.3 到 3.2 之间；但在庚烷/水界面上，此比值则较大(4—5)。表面活性离子的电性对此比值无影响。对于一般直链离子表面活性剂，Γ_{20}（可近似看作Γ_m）值亦无大变化。因此，一般表面活性剂的π_{cmc}值变化不大，亲油基的碳原子数自 8 增至20也只不过使 π_{cmc} 值发生几个达因/厘米的变化。这就说明了，一般离子表面活性剂降低表面张力的能力相互差别不大。

表10.3 C_{cmc}/C_{20}, Γ_{20}及π_{cmc}的一些实验数据

表面活性剂	温度(℃)	$C_{cmc}/C_{\pi=20}$	$\Gamma_{20}\times10^{10}$ (摩尔/厘米²)	π_{cmc} 实验	π_{cmc} 计算	参考文献
$C_8H_{17}SO_4Na$	25	2.44	3.1	33	33.7	[10]
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	27	2.56	2.9	32	33.5	[11]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	25	2.96	2.6	33.5	34.0	[12]
	25	2.0	3.3	32.5	31.3	[13]
	25	1.93	4.4	33.4	34.3	[10]
	60	1.74	2.6	28	27.9	[14]
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	60	1.92	2.5	29	29	[14]
	25	2.28	2.9	32	31.8	[15]
$C_{16}H_{33}SO_4Na$	60	2.5	3.3	35	36.7	[14]
$C_{16}H_{33}SO_3Na$	60	2.4	2.9	33	34	[14]
$C_8H_{17}SO_4Na$ (庚烷/H_2O界面)	50	4.0	2.3	39	37.2	[1]
$C_{10}H_{21}SO_4Na$ (庚烷/H_2O界面)	50	4.4	2.3	39	38.4	[1]
$C_{12}H_{25}SO_4Na$ (庚烷/H_2O界面)	50	4.3	2.6	41	40.4	[1]
$C_{14}H_{29}SO_4Na$ (庚烷/H_2O界面)	50	4.5	3.0	43	44.3	[1]
$C_{16}H_{33}SO_4Na$ (庚烷/H_2O界面)	50	5.0	2.6	43.5	42.5	[1]
$C_{18}H_{37}SO_4Na$ (庚烷/H_2O界面)	50	5.0	2.5	44	41.7	[1]
$C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$	70	1.36	2.6	24.7	24.5	[16]
$C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3Na$	70	1.33	3.2	25.4	25.2	[16]
$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	70	1.33	3.7	25.8	26.0	[16]
$C_{14}H_{29}C_6H_4SO_3Na$	70	1.52	2.7	26.5	26.4	[16]
$C_{16}H_{33}C_6H_4SO_3Na$	70	1.93	1.9	27.8	27.1	[16]
p-$C_9H_{19}C_6H_4SO_3Na$	75	1.3	1.8	23	22.7	[3]
p-$C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3Na$	75	1.4	2.1	23.5	24.1	[3]
p-$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	75	1.6	2.8	24	27.6	[3]
p-$C_{14}H_{29}C_6H_4SO_3Na$	75	1.6	2.2	24.5	26.6	[3]
p-$C_6H_{13}CH(C_5H_{11})C_6H_4SO_3Na$	75	>1.7	2.1	>26	>26.4	[3]
p-$C_6H_{13}\underset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{\mid}{C}}HCH_2C_6H_4SO_3Na$	75	3.2	2.85	35	39.1	[3]
p-$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}H(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}H)_3C_6H_4SO_3Na$	75	2.5	2.4	32	32.7	[3]
$C_{12}H_{25}C_5H_5NBr$	30	2.1	2.8	30	30.5	[17]
$C_{14}H_{29}C_5H_5NBr$	30	2.2	2.8	31	31.1	[17]
$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	30	2.1	2.7	3	30.1	[17]

表面活性剂	温度（℃）	$\frac{C_{cmc}}{C_{\pi=20}}$	$\Gamma_m\times10^{10}$（摩尔/厘米²）	π_{cmc}		参考文献
				实验	计算	
$C_{14}H_{29}N(C_3H_7)_3Br$	30	2.4	1.9	29	28.4	[17]
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	25	2.3	3.1	34		
$C_8H_{17}N(CH_3)_3C_8H_{17}SO_4$	25	8.5	2.9	49	50.8	[18]
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3C_{10}H_{21}SO_4$	25	9.1	2.9	50	51.7	[20]
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2OHC_{12}H_{25}SO_3$	25		～4.0	48.6		[21]
$C_8H_{17}N(CH_3)_3C_8H_{17}SO_4$（庚烷/$H_2O$界面）	25	16	1.93	50	47	[18]
$C_8H_{17}N(CH_3)_3C_8H_{17}SO_4$（在0.1$m$NaBr中）	25	9.0	2.95	49	52	[18]
$C_8H_{17}N(CH_3)_3C_8H_{17}SO_4$（庚烷/$H_2O$界面，在0.1$m$NaBr中）	25	15	2.02	50	47	[18]
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$（0.1MNaCl）	25	9.5	4.2	42	43.4	[22]
$C_{12}H_{25}C_5H_5NBr$（0.1mNaBr）	25	6.9	3.3	34	35.8	[23]
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$（0.1MNaCl）	25	10.0	3.4	38	39.4	[22]
$C_{10}H_{21}SO_4Na$（0.3mNaCl）	25	7.4	3.7	38	38.4	
$C_{12}H_{25}SO_4Na$（0.1mNaCl）	25	5.3	3.85	37	35.9	[24]
$C_6H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	25	21.5	2.7	40	40.5	[25]
$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_6OH$	25	17.0	3.0	42	41	[26]
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	25	9.6	3.7	41	40.7	[26]
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_6OH$	25	6.3	4.4	40	40	[25]
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH$	23	18.2	2.6	39	38.5	[4]
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$	23	17.0	2.3	36	36	[4]
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$	23	11.8	1.9	32	31.5	[4]
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_7OH$	25	8.3	3.8	39	40	[8]
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_9OH$	25	7.8	3.1	36	36	[8]
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{12}OH$	25	8.5	2.3	33	32	[8]
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{15}OH$	25	8.9	2.1	32	31	[8]
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{21}OH$	25	8.0	1.4	27	27	[8]
p-t-$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_7OH$	25	22.9	2.9	42	43	[6]
p-t-$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_8OH$	25	21.4	2.6	40	40	[6]
p-t-$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_9OH$	25	18.6	2.5	38.5	38	[6]
p-t-$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{10}OH$	25	17.4	2.2	37	36	[6]

表面活性剂在电性质和结构上的变化，对于降低表面张力的能力有较明显的影响。

在表面活性剂水溶液中加入无机盐，可以增加降低表面张力的效率与能力。例如，十二烷基硫酸钠的cmc为$8\times10^{-3}M$，π_{cmc}为34；加入NaCl，使离子强度恒定在0.1m时，则cmc变为$1.2\times10^{-3}M$，π_{cmc}为37；其它离子表面活性剂均有类似情况。这种现象可自双电层理论得到说明：电解质的加入压缩了表面扩散双电层，使表面层的有效电荷减少。其结果，减弱了亲水头离子间的排斥力，使得表面活性离子在表面上排列得更为紧密（Γ_{20}值增加)。同时，$C_{cmc}/C_{2,\pi=20}$之值较大。上述两种因素均有利于提高π_{cmc}值。

在正、负离子皆为表面活性离子的表面活性剂中，上述电效应表现得更加突出。以$C_8H_{17}N^+(CH_3)_3\cdot C_8H_{17}SO_4^-$为例，正、负电荷的相互吸引，导致两种表面活性离子在表面上的吸附相互促进。从而，降低表面张力的效率及能力皆有极大提高。在此种表面活性剂形成的表面吸附层中，两种表面活性离子的电荷相互自行中和，表面双电层不复存在；表面活性离子之间不但没有一般表面活性剂那样的电斥力，反而存在静电引力。因而，亲油基的排列更加紧密，Γ_{20}值增大，像非离子表面活性剂一样，C_{cmc}与$C_{2,\pi=20}$比值很大；于是，表现出非常优良的降低表面张力的能力。例如，$C_8H_{17}N(CH_3)_3\cdot C_8H_{17}SO_4$或1:1$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$-$C_8H_{17}SO_4Na$混合物（因表面双电层不复存在，加盐与不加盐的吸附关系不变，亦即盐对表面张力无影响）水溶液的表面张力可降至23达因/厘米($\pi_{cmc}^{25°C}=49$)；庚烷/水溶液界面张力约可降至0.2达因/厘米($\pi_{cmc}^{25°C}=50$)；cmc为$7.5\times10^{-3}M$。此种降低表（界）面张力的能力，是一般表面活性剂所没有的。

表面活性剂亲油基结构的变化，往往也会引起降低表面张力能力的改变。亲油基碳氢链中引入分支，将使胶团不易形成，cmc显著地变大。实验结果表明，此种结构变化对Γ_{20}影响不大，

故 $C_{cmc}/C_{2,\pi=20}$ 之值有较大的增加，就使表面活性剂降低表面张力的能力有较大的增长。在图10.3中，各种不同结构的表面活性剂的表面张力-浓度曲线，即体现了上述情况[27]。若用碳氟链取代一般表面活性剂亲油基的碳氢链，则降低表面张力的效率与能力皆大为增加（虽然Γ_{20}或Γ_m变化不大，但 $C_{cmc}/C_{2,\pi=20}$ 之值大大增加）。亲油基中含硅氧烷基的表面活性剂，亦有类似的情况。表10.4列出一些含碳氟链及硅氧烷基的表面活性剂的饱和吸附量(Γ_m)及π_{cmc}等数据。从这些数据可以看出，亲油基为碳氟链或含硅氧烷的表面活性剂，其降低表面张力的能力是非常突出的（特别是氟表面活性剂）。其原因，大致可归之于此类亲油基自身之间的内聚力较弱。

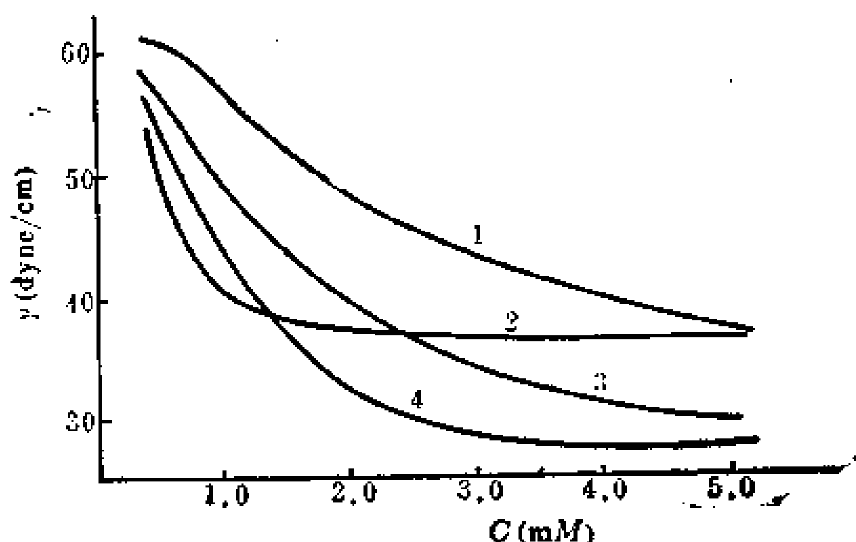


图10.3 对位十二烷基苯磺酸钠的各种异构物水溶液的表面张力

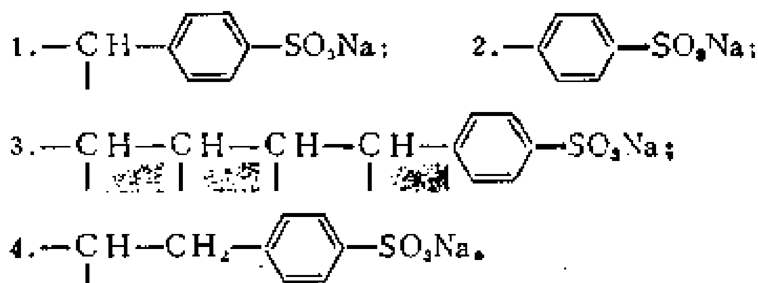


表10.4 一些含碳氟链及硅氧烷基的表面活性剂的$C_{cmc}/C_{2,\pi=20}$、Γ_m及π_{cmc}值

表面活性剂	温度(℃)	$\frac{C_{cmc}}{C_{2,\pi=20}}$	$\Gamma_m\times10^{10}$(摩尔/厘米²)	π_{cmc}(达因/厘米)	参考文献
n-$C_7F_{16}COONa$	25	9.4	4.0	47.4	[28]
$(CF_3)_2CF(CF_2)_4COONa$	25	11.2	3.8	51.8	[28]
n-$C_7F_{15}COOK$	25	9.3	3.9	51.4	[28]
n-$C_8F_{17}SO_3Li$	25	10.0	3.0	42.2	[28]
CF_3 │ $C_3F_7OCF—COONH_4$	20	13.3	2.5	53.2	[29]
CF_3　　CF_3 │　　│ $C_3F_7OCFCF_2OCFCOONH_4$	20	15.1	2.54	53.8	[29]
$C_3F_7O(CFCF_2O)_2CFCOONH_4$ │　　│ CF_3　　CF_3	20	18	263	57.3	[29]
$C_7F_{15}COOH$	30	15.6	3.0	56	[30]
$C_7F_{15}COONa$	30	9.7	2.6	45	[31]
$C_3F_7O(CFCF_2O)_2C_2F_4SO_3Na$ │ CF_3	30	30	2.2	58	*
$C_3F_7O(CFCF_2O)_2—CFOC—$ │　　│ CF_3　　CF_3 $NH(CH_2)_3N(C_2H_5)_2CH_3I$	30	10.9	2.63	56	*
$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_3—$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{8.2}CH_3$	25	37	3.4	50	[33]
$(CH_3)_3Si[Si(CH_3)_2O]_3—$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{12.8}CH_3$	25	19.5	4.2	51	[33]
$(CH_3)_3Si[Si(CH_3)_2O]_3—$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{17.3}CH_3$	25	17.4	4.2	50.5	[33]
$(CH_3)_3Si[Si(CH_3)_2O]_9—$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{17.3}CH_3$	25	11.8	3.6	42	[33]

* 作者的工作。

对于亲水基为聚氧乙烯基的非离子表面活性剂，$C_{cmc}/C_{2,\pi=20}$这一比值相当大，这是由于$C_{2,\pi=20}$值相对很低之故。$C_{2,\pi=20}$值之所以很低，其原因可能是由于聚氧乙烯基这一亲水基团较大，

饱和吸附时单位表面积上的吸附分子较少（即$\Gamma_m \approx \Gamma_{20}$值较小），在表面张力-浓度曲线上的斜率较小。于是，$C_{cmc}/C_{2, \pi=20}$比值很大，$C_{2, \pi=20}$值相对而言就很低了；当氧乙烯数在7以上时，$C_{cmc}/C_{2, \pi=20}$值的变化不大；但此比值却随亲油基碳原子数的增加而减小。Γ_{20}值随氧乙烯数增加而变小，但随亲油基碳原子数（碳氢链长）增加而变大（可能因为定向吸附分子的侧向内聚力增强）。

亲油基链长不变时，非离子表面活性剂的降低表面张力的能力，明显地随聚氧乙烯链长增加而下降。由此看来，聚氧乙烯链在表面上的截面积，对于降低表面张力的能力而言，似乎是一个决定性因素。

在水溶液中加入“水结构促进剂”和“破坏剂”，对于非离子表面活性剂降低表面张力的效率有较大影响[9]（见前），但对其降低表面张力的能力却几乎没有作用。

温度变化对降低表面张力的能力的影响，一般不大。例如，对于通式为$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_nOH$（$n$分别为3、4、8）的表面活性剂，在1—40℃的温度范围内，没有显示出有明显的π_{cmc}变化。温度对其它类型表面活性剂降低表面张力的能力的影响亦不大。

上述有关表面活性剂降低表（界）面张力的效率与能力的讨论，使我们对表面活性剂的表面活性的重要标志——降低溶剂的表面（界面）张力——的两方面具体表现，了解得更加深入；对于表面活性剂的分子结构与降低表（界）面张力的效率与能力的关系，有了初步认识。但应注意，用来表示效率与能力的关系式，即式(10.8)及式(10.10)，必须根据实验数据才能计算。事实上，最根本的数据是直接自实验求出的γ-lg$C$关系。自γ-lg$C$曲线即可求得pC_{20}、π_{cmc}、Γ_{20}、Γ_m、$C_{cmc}/C_{2, \pi=20}$各项之值。因此，前面对于表面活性剂降低表（界）面张力的效率与能力的讨论，基本上是大量实验的总结。讨论中，综合出一些影响降低表面张力的效率与能力的因子。其中，最主要是表面活性剂结构这一因

子。至于为何某种结构会有某种程度的效率与能力，则尚缺乏深入的分析，也就没有十分明确、具体的答案。经验规律的深入、细致的阐释，还有待于今后在实践与理论上作更进一步的研究工作。

10.2 表面活性剂的亲水性

此处所说的亲水性，虽含有是否易溶于水之意，但实际上，是指自表面活性剂的基本分子结构——亲水、亲油基的相互关系所导出的性质。因此，讨论表面活性剂的亲水性，实际就是讨论表面活性剂的化学结构与性质之间的关系。表面活性剂的亲水性，如果用一数值表示，即为亲水-亲油平衡值（Hydrophile-Lipophile Balance，简写为HLB）。

HLB值，本来是为选择乳化剂而提出的一个经验指标。一般而论，作为一种乳化剂，表面活性剂必须满足：(1)在所应用的体系中具有良好的表面活性，产生低的界面张力。这就表明，此种表面活性剂有趋集于界面的倾向，而不易留存于界面两边的体相中。因而，要求表面活性剂的亲水、亲油部分有恰当的（平衡）比例。在任一体相中有过大的溶解性，则不利于产生低界面张力（即不易吸附）；(2)在界面上形成相当结实的吸附膜。从分子结构的要求而言，即希望界面上的吸附分子间有较大的侧向引力，这也和表面活性剂分子的亲水、亲油部分的大小、比例有关。例如，在庚烷-水体系中，若所用的表面活性剂是已酸钠($C_5H_{11}COONa$)，此物虽不易溶于庚烷，但容易溶于水，故不易吸附于界面而得到较低的界面张力。此外，由于其碳氢链太短，即使有较多的分子吸附于界面，也不会有较强的侧向引力，不能得到结实的吸附膜。因此，对于庚烷-水体系，已酸钠分子中没有恰当的亲水、亲油比例，也就是无合适的HLB值。

早在1949年，即已对许多表面活性剂的HLB值（0—40）[34]作了规定。按此方法，自HLB数值即可知其适当用途。根据经验，

可以得出一个HLB值的大致范围和应用性质的关系：凡HLB在3—6的，作为W/O（油包水）的乳化剂；HLB在7—9的，作为润湿剂；HLB在8—18的，作为O/W（水包油）的乳化剂；HLB在13—15的，作为洗涤剂；HLB在15—18的，作为加溶剂。这是早期的一种经验估计。实际上，在具体问题中往往出现较大的偏离。特别是对于O/W乳状液，作为乳化剂的HLB值之范围可以很大，甚至只要HLB值在8以上者皆可作为乳化剂；洗涤剂及加溶剂的HLB也不仅限于上述数值范围内。

测定HLB值的实验，不仅时间长而且麻烦。对于非离子表面活性剂，曾导出计算公式。对于多数多元醇的脂肪酸酯，可使用下式：

$$HLB=20(1-S/A) \qquad (10.13)$$

其中，S为酯的皂化数，A是酸的酸值。对于皂化数不易测定的表面活性物质（如松浆油和松香的酯，以及蜂蜡、羊毛酯等），则采用下关系：

$$HLB=(E+P)/5 \qquad (10.14)$$

其中，E代表加进去的环氧乙烷(C_2H_4O)的重量百分数，P代表多元醇的重量百分数。对于只用$-(C_2H_4O)_n-$为亲水基的表面活性剂，则可用下式：

$$HLB=E/5 \qquad (10.15)$$

对于另外一些结构复杂、含其它元素（如氮、硫、磷等）的非离子表面活性剂或离子表面活性剂，以上公式都不能适用。

根据表面活性剂在水中的溶度，从实践经验中可以得出其HLB约值。表10.5即列出此种大致估计出的HLB值范围。

HLB值应用于乳化时，因油相不同，而对表面活性剂HLB值有不同的要求；乳化一定的油需要一定的HLB值，即称为此种油的所需HLB值。

表10.6中列出部分典型的表面活性剂（大多是通用商品）的HLB值。表10.7则列出一些油的所需HLB值。

表10.5 表面活性剂的HLB值与其在水中的性质

HLB 值范围	加入水后的性质
1—4	不分散
3—6	分散的不好
6—8	剧烈振荡后成乳色分散体
8—10	稳定乳色分散体
10—13	半透明至透明的分散体
大于13	透明溶液

表10.6 一些表面活性剂的HLB值

表面活性剂	商品名称	类型*	HLB
失水山梨醇三油酸酯	Span 85(斯班85)	N	1.8
失水山梨醇三油酸酯	Arlacel 85	N	1.8
失水山梨醇三硬脂酸酯	Span 65	N	2.1
乙二醇脂肪酸酯	Emcol EO-50	N	2.7
丙二醇脂肪酸酯	Emcol PO-50	N	3.4
丙二醇单硬脂酸酯	(“纯”化合物)	N	3.4
失水山梨醇倍半油酸酯	Arlacel 83	N	3.7
甘油单硬脂酸酯	(“纯”化合物)	N	3.8
失水山梨醇单油酸酯	Span 80	N	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span 60	N	4.7
二乙二醇脂肪酸酯	Emcol DP-50	N	5.1
二乙二醇单月桂酸酯	Atlas G-2124	N	6.1
失水山梨醇单棕榈酸酯	Span 40	N	6.7
四乙二醇单硬脂酸酯	Atlas G-2147	N	7.7
聚氧丙烯硬脂酸酯	Atlas G-3608	N	8
失水山梨醇单月桂酸酯	Span 20	N	8.6
聚氧乙烯脂肪酸酯	Emulphor VN-430	N	9
聚氧乙烯月桂醚	Brij 30	N	9.5
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 61 (吐温61)	N	9.6
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 81	N	10.0
聚氧乙烯失水山梨醇三硬脂酸酯	Tween 65	N	10.5
聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯	Tween 85	N	11

(续)

表面活性剂	商品名称	类型*	HLB
聚氧乙烯单油酸酯	PEG 400 单油酸酯	N	11.4
烷基芳基磺酸盐	Atlas G-3300	A	11.7
三乙醇胺油酸盐		A	12
烷基酚聚氧乙烯醚	Igepal CA-630	N	12.8
聚氧乙烯单月桂酸酯	PEG 400 单月桂酸酯	N	13.1
聚氧乙烯蓖麻油	Atlas G-1794	N	13.3
聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	Tween 21	N	13.3
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 60	N	14.9
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 80	N	15
聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯	Tween 40	N	15.6
聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	Tween 20	N	16.7
油酸钠		A	18
油酸钾		A	20
N-十六烷基-N-乙基吗啉基乙基硫酸盐	Atlas G-263	C	25—30
月桂基硫酸钠（十二烷基硫酸钠）	（纯化合物）	A	40
聚醚 L31	Pluronic L31	N	3.5
聚醚 L61	Pluronic L61	N	3
聚醚 L81	Pluronic L81	N	2
聚醚 L42	Pluronic L42	N	8
聚醚 L62	Pluronic L62	N	7
聚醚 L72	Pluronic L72	N	6.5
聚醚 L63	Pluronic L63	N	11
聚醚 L64	Pluronic L64	N	15
聚醚 F68	Pluronic F68	N	29
聚醚 F88	Pluronic F88	N	24
聚醚 F108	Pluronic F108	N	27
聚醚 L35	Pluronic L35	N	18.5

* N——非离子；A——负离子；C——正离子。

表10.7 乳化各种油所需的 HLB 值

油相	W/O 乳状液	O/W乳状液
苯甲酮	—	14
苯二甲酸二乙酯	—	15
月桂酸	—	16
亚油酸	—	16
油酸	—	17
十二醇	—	14
十醇	—	14
苯	—	15
四氯化碳	—	16
蓖麻油	—	14
氯化石蜡	—	8
煤油	—	14
芳烃矿物油	4	12
烷烃矿物油	4	10
羊毛脂	8	12
松油	—	16
蜂蜡	—	9
石蜡	4	10
邻二氯苯	—	13
硅油	—	10.5
棉籽油	—	7.5
矿脂	4	7—8

一般认为，HLB 值具有加和性。因而，可以预测一种混合乳化剂的HLB值。例如，20%的石蜡(HLB 为10)与 80%的芳烃矿物油(HLB为12)的混合物，其HLB值应为11.6(即：$10\times0.2+12\times0.8$)。为乳化此混合油，需要用 Span 20(HLB 为8.6) 与 Tween 20(HLB为16.7)的混合表面活性剂，则其比例为：63% Span 20及37% Tween 20；此混合物的HLB值为11.59，适于乳化上述混合油。为了找出最佳乳化剂配方，必须再试验其它有同样HLB 值的混合物，以确定何种结构的表面活剂才能有最好的乳化效果（因为 HLB 值仅指出可能得到的乳状液类型，而非乳化

效率或能力)。

如上所述，HLB 仅为一自经验得来之量。自 Griffin 首次提出此量以来，曾试图联系表面活性剂的其它表面性质以及分子结构，来阐明HLB之意义并测定其值。例如，把油、水面上的铺展系数，表面活性剂作为基底的色谱分离性质以及介电常数等性质与HLB联系起来[34]；也有自非离子表面活性剂的核磁共振谱、偏摩尔体积以及溶度参数等测定HLB值的[2]。

Davies[35]将HLB值作为结构因子的总和来处理，把表面活性剂结构分解为一些基团，每一基团对HLB值均有确定的贡献。自已知实验结果，可得出各种基团的HLB数值，称其为HLB基团数。一些HLB基团数列于表10.8中。将HLB基团数代入下

表10.8 一些HLB基团数

亲水的基团数		亲油的基团数	
$-SO_4Na$	38.7	—CH—	0.475
—COOK	21.1	$-CH_2-$	0.475
—COONa	19.1	$-CH_3$	0.475
$-SO_3Na$	11	=CH—	0.475
—N (叔胺)	9.4		
酯 (失水山梨醇环)	6.8	$-(C_3H_6O)-$ (氧丙烯基)	0.15
酯 (自由)	2.4		
—COOH	2.1	$-CF_2-$	0.870[30]
—OH (自由)	1.9	$-CF_3$	0.870[30]
—O—	1.3		
—OH (失水山梨醇环)	0.5		
$-(C_2H_4O)-$	0.33		

式，即可算出表面活性剂的HLB值：

$$HLB = 7 + \sum(\text{亲水的基团数}) - \sum(\text{亲油的基团数}) \quad (10.16)$$

对于一般表面活性剂，其亲油基为碳氢链，故$\sum$(亲油的基团数)可写为$0.475m$ (m为亲油基的碳原子数)。

对于亲水基相同的表面活性剂同系物，上式可写为

$$HLB = a - 0.475m \quad (10.17)$$

而对于此类同系物，胶团形成浓度（临界胶团浓度 cmc）与直链的碳原子数m有直线关系——式（4.36）

$$\lg cmc = A - Bm$$

自此二式可得出 HLB 与 cmc 之关系：

$$\lg cmc = B(HLB)/0.475 + C \quad (10.18)$$

即cmc的对数与HLB成直线关系（C为一常数），故可自 cmc 求出 HLB值。式(10.18)中：

$$C = A - [7 + \sum(\text{亲水的基团数})]B/0.475$$

而 $B = \omega/(1+K_0)2.303kT$ （见式4.62）

若ω之值一般为$1.09kT$

则 $\omega/2.303kT \approx 0.475$

故得 $C = A - [7 - \sum(\text{亲水的基团数})]/(1+K_0)$

式(10.18)即写为

$$\lg cmc = C + (HLB)/(1+K_0) \quad (10.19)$$

Lin 用上述处理方法，得出一些离子表面活性剂同系物的 cmc 与HLB的经验关系[36]：

RSO_3Na (35℃)　$\lg cmc = -8.28 + 0.510(HLB)$

$RCOONa$(20℃)　$\lg cmc = -16.33 + 0.718(HLB)$

（R为C_nH_{2n+1}亲油基。）将此法推广于氟表面活性剂[37]，则得下列关系：

$C_nF_{2n+1}COOH$　$\lg cmc = -3.476 + 0.510(HLB)$

$C_nF_{2n+1}COONa$　$\lg cmc = -16.287 + 0.743(HLB)$

$C_nF_{2n+1}COOK$　$\lg cmc = -16.155 + 0.658(HLB)$

导出这些关系时，假设$-CF_2-$的迁移自由能变化（自溶液中迁移至胶团）约为$2.12kT$；于是，得出$-CF_2-$及$-CF_3$的HLB基团数为0.870。

应用 HLB 基团数的方法（虽然仍是经验的），只要对表面活性剂的化学结构有所了解，就可方便地计算出 HLB 值。特别是

对于一般大量、常用的离子表面活性剂，老的HLB值表中很少登录，用此法则可较方便地求出。此方法也可用于确定混合型表面活性剂的HLB值。自HLB基团数还可以较直接地判断一表面活性剂在化学结构上的亲水性。

PIT方法

经过多年实践，人们对HLB值的认识有所深入。作为乳化剂选择的粗略指标，HLB方法是有用的。但也存在严重缺点，即HLB值并不能表明一个表面活性剂的乳化效率(所需浓度大小)和能力（形成乳状液的稳定性），而只能表示出所形成乳状液的可能类型。甚至就连类型也不能完全肯定。在不少情况中，一种乳化剂可随温度之不同或用量之多少，而使所得乳状液为O/W或W/O型[38]。有时，甚至用HLB值为2到17的不同表面活性剂，皆可制备出水包油的乳状液。总之，HLB方法对于体系的成份、温度等条件变化皆未作合理的考虑。温度的变化对于表面活性剂亲水性会有较大的影响，特别是对于一般非离子表面活性剂。温度的增加，将使其亲水基（大多是聚氧乙烯）的水化度减小，从而降低了表面活性剂的亲水性。因此，若一表面活性剂在较低温时能制成O/W型乳状液，当温度升高时可能转变为W/O型乳状液；反之亦然。

实际上，此转变温度就是在一特定体系中，该表面活性剂的亲水、亲油性质达到适当平衡的温度，称之为相转变温度，简写为PIT。利用PIT作为选择乳化剂的方法，称为PIT方法[39]。

PIT方法的梗概是：用3—5%的表面活性剂乳化等量的油相与水相，加热至不同温度并摇动，测定PIT——即乳状液自O/W型变为W/O型（或相反变化）的温度。对于O/W型乳状液，一个合适的表面活性剂应该有一比乳状液保存温度高20—60℃的PIT；对于W/O型乳状液，则应选用一低于乳状液保存温度10—40℃的PIT。

自实验中发现，在PIT附近制备出来的乳状液有很小的颗

粒，但不很稳定容易聚结。要得到分散程度很高而且稳定的乳状液，就须采取在低于PIT 2—4℃的温度制备出乳状液，然后冷却到保存温度的办法(对O/W 型乳状液)。如此，即可得到有最佳稳定度而又不致使颗粒过份变大的乳状液[40]。

有聚氧乙烯亲水基的非离子表面活性剂，其PIT与HLB及浓度有关，同时也受油相的极性、油和水相的比例、添加剂以及聚氧乙烯链长分布的影响[41]。

PIT与HLB的关系近于直线，即PIT随HLB增加。这一关系可以理解为：大的HLB值即表示聚氧乙烯亲水部分比例大、水化程度高，则需要较高的温度脱水，以使整个分子的亲油性达到形成W/O乳状液的程度。但应注意，HLB值并不随温度以及油相性质改变，但PIT值则随油相性质改变，而且本身恰好就是温度这一数值。此外，PIT的数值与非离子表面活性剂的聚氧乙烯链长分布有关：聚氧乙烯链长分布越宽，则PIT值越高，所形成的乳状液也越稳定；聚氧乙烯链分布窄的，则PIT较低，乳状液稳定性也较差[42]。

表面活性剂的PIT值，随油相极性的降低而增加。因此，当油相极性降低时，为保持PIT不变，表面活性剂必须有一较低的HLB值。表面活性剂的PIT值既然随油相性质而变，故对两种油混合的油相，PIT值应与油相成分有关（用同一表面活性剂时）。下式即表明此种关系[43]。

$$\mathrm{PIT}_{(混合)} = \mathrm{PIT}_A \phi_A + \mathrm{PIT}_B \phi_B \qquad (10.20)$$

式中，ϕ_A及ϕ_B分别为A、B两种油的体积分数。

亲水基为单聚氧乙烯链的非离子表面活性剂，一般PIT在表面活性剂浓度为3—5%时，达到恒值。若聚氧乙烯链长不同（有不同分布)；当链长较短时，PIT随表面活性剂浓度增加而急剧降低；而当链长较长时，则PIT随浓度增加而下降的趋势变缓。

若固定表面活性剂浓度，而增加乳状液的油-水比例时，PIT也随之增加。但当固定表面活性剂与油相的比例时，即使改变油、

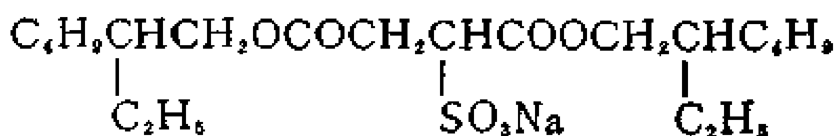
水比例，PIT亦不再改变。表面活性剂与油的比例越大，则PIT值越低。

在油相中加入添加剂时，PIT随油相极性的改变而变化。例如，在油相中加入非极性的石蜡，则PIT变大；而加入油酸或月桂醇等极性物时，油相极性增加，PIT则变小；如若加无机盐到水相中时，一般PIT降低。

有聚氧乙烯亲水基的表面活性剂(用于烃-水乳状液)，其PIT与此种表面活性剂水溶液（水溶液被烃油饱和）的浊点有关。水溶液中加溶了脂肪烃油以后，不仅能使浊点升高，对于PIT也有相同效应：长链脂肪烃使PIT升高，易于形成稳定的O/W乳状液；短链芳香烃及极性添加剂则降低PIT，易于形成W/O乳状液[39]。油相（或有机化合物添加剂）极性变化引起PIT变化之原因，主要是在于添加物使聚氧乙烯基水化程度发生变化。一般认为，在有聚氧乙烯链的表面活性剂水溶液中，长链脂肪烃是加溶于胶团内核中，扩大了胶团体积和表面，使胶团-水界面区域有较大的空间，从而增加了聚氧乙烯链的水化程度，PIT也就升高。在溶液中加入了芳香烃或极性有机物后，这些物质是加溶在胶团的外部区域中，与水分子容易结合（水化），就可能使聚氧乙烯链的水化程度减弱，于是PIT降低。

10.3 表面活性剂亲水基的相对位置与性能

表面活性剂分子中，亲水基所在位置往往影响表面活性剂的性能。一般情况是：亲水基在分子中间（亲油基链的中间）者，比在末端的润湿性能强；亲水基在末端的，则比在中间的去污力好。例如，有名的润湿、渗透剂——琥珀酸二异辛酯磺酸钠，化学结构为

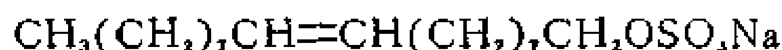


它具有优良的润湿、渗透性能。而分子量相近的单酯



$C_{14}H_{33}OCOCH_2CH(SO_3Na)COOH$

以及十八烯醇硫酸酯钠盐



$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OSO_3Na$

则润湿、渗透性能差；而在去污力方面，则正好相反，前者比后者差。

以SO_4基在烷基上占有不同位置的烷基硫酸钠为例，可以更清楚地说明此种规律。图10.4及10.5示出一些烷基硫酸钠的润湿性能与浓度变化的关系[11]。图中曲线表明，在十五烷基硫酸钠的几个异构物中，亲水基(SO_4)位置在正中的“15-8”化合物的润湿能力最好；随着SO_4向碳氢链端点移动，润湿力逐渐下降；对于对称的烷基硫酸钠，则差别不大；在浓度为0.015M附近时，13-7、15-8及17-9的润湿力差不多。

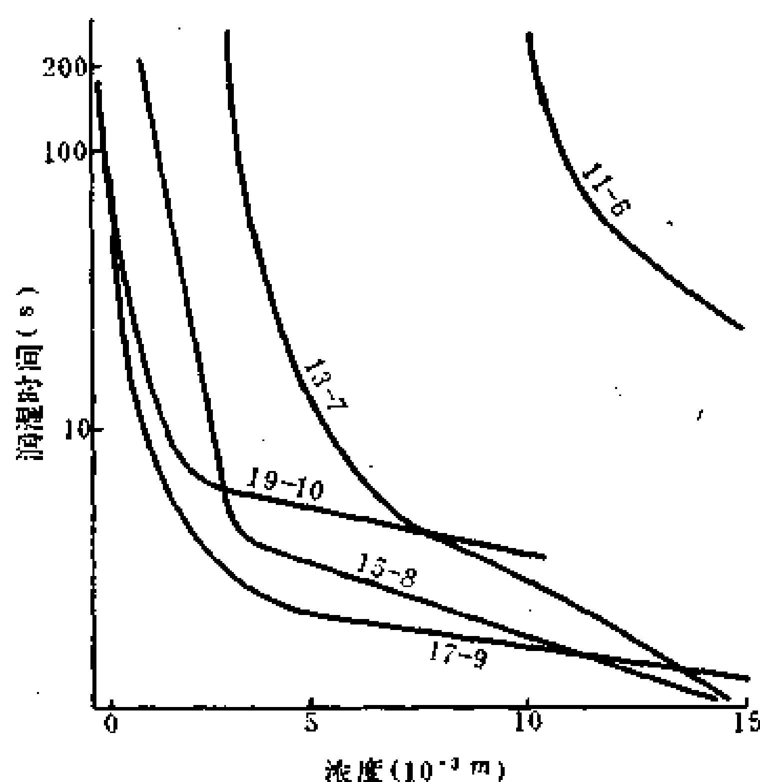


图10.4 对称的烷基硫酸钠水溶液的润湿性能(43.3—46.7℃)
以11-6为例:11表示碳原子数，6表示SO_4^{2-}所在位置；其余类推。

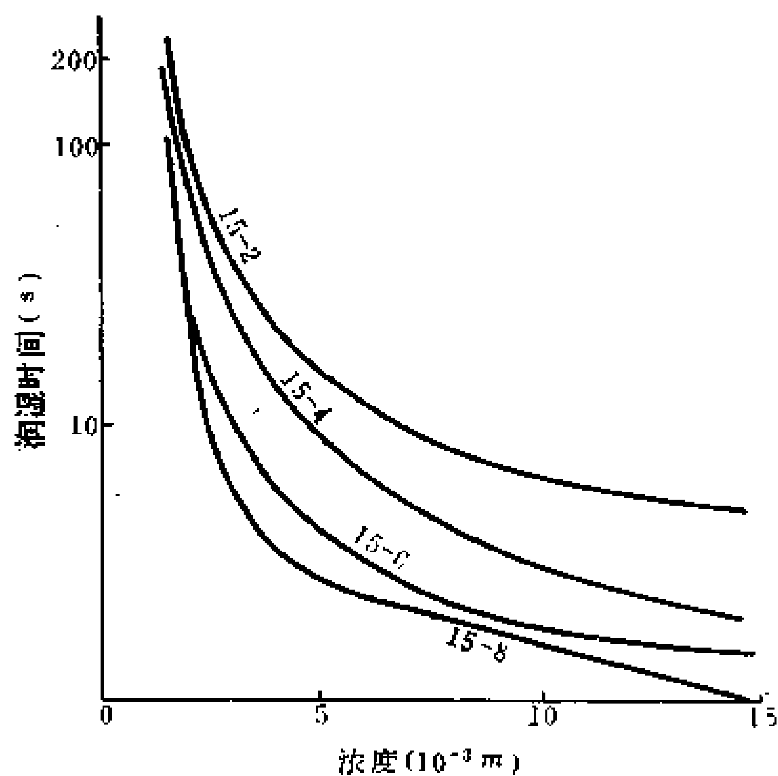


图10.5 十五烷基硫酸钠水溶液的润湿性能(43.3—46.7℃)

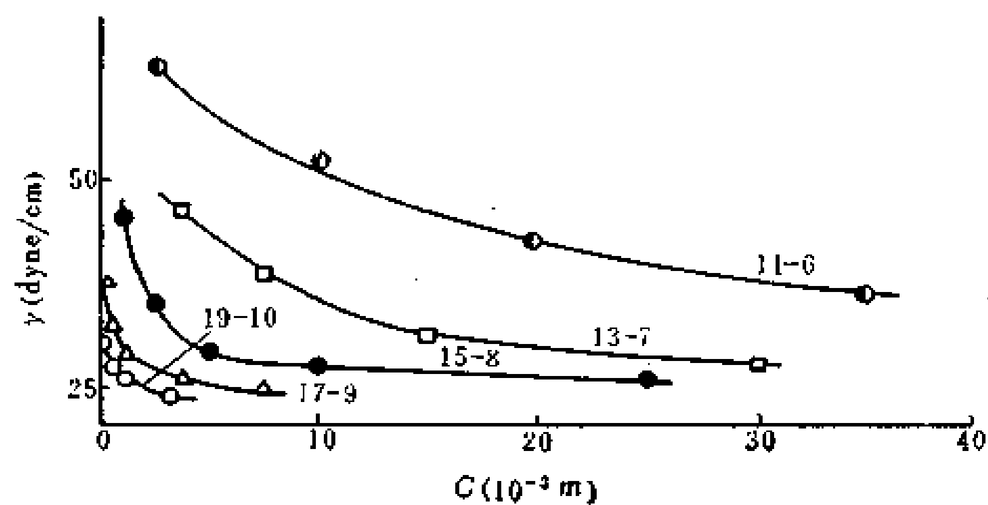


图10.6 对称的烷基硫酸钠水溶液的表面张力(25℃)

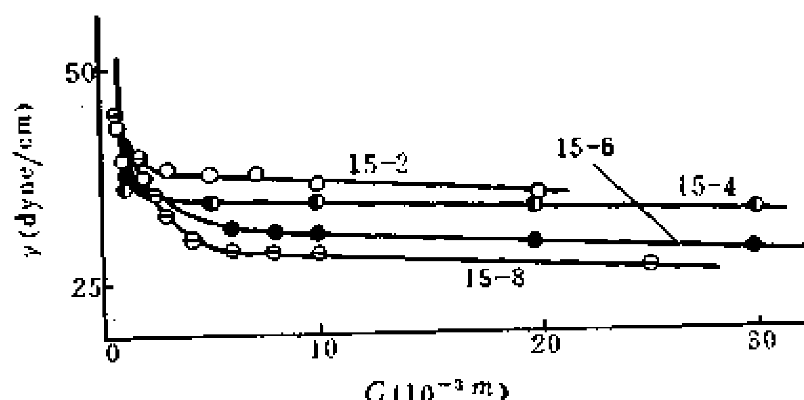


图10.7　十五烷基硫酸钠水溶液的表面张力

润湿力与溶液的表面张力有密切关系，但并不完全对应：表面张力是平衡性质，而润湿力则是以动态性质的量——润湿时间——表示。图10.6及10.7与图10.4及10.5的比较，大致显示出此种关系。但应注意，不同浓度区域，有不同的表面张力关系。这与直链和支链化合物在不同浓度区域有不同的表面张力降低能力有关。SO_4基在碳氢链端点者，降低表面张力的效率较高(但能力却较低)，故在溶液浓度较稀时的表面张力比SO_4基在链中间者低；但在浓度较高时，SO_4基在链中间的化合物降低表面张力之能力则较强，于是显示出更好的润湿性能；而在很稀浓度时则直链者可能有较好的润湿性能[44]。就在水溶液中的扩散而言，SO_4基在碳氢链中间的表面活性剂分子应比在端点者快，这可能也是润湿时间较短（即润湿力较佳）的原因。

表10.9　表面活性剂水溶液的润湿时间（25°C，纤维束法）

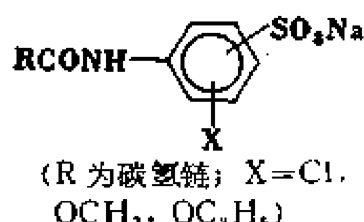
表面活性剂	浓度(%)	润湿时间(s)
$C_{14}H_{29}CH(SO_3Na)COOCH_3$	0.10	25[45]
$C_8H_{17}C(C_6H_{13})(SO_3Na)COOCH_3$	0.10	1.3[45]
$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_8H_{17}$	0.10	1.5[45]
$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	0.10	0.0[46]
$C_8H_{17}C(C_4H_9)(SO_3Na)COOCH_3$	0.10	13.3[45]
$C_7H_{15}CH(SO_3Na)COOC_6H_{13}$	0.10	2.2[46]

表10.9列出一些不同分子结构的同类表面活性剂水溶液的润

湿力（以润湿时间表示：时间越短，润湿力越强）。在表中，前四种表面活性剂的分子量相同，只是结构不同，极性基在整个分子中所处的位置不同。表中数据说明，极性基处于中间位置而碳氢链分支较多者，润湿性能最好（如第四种表面活性剂）。

对洗涤性能而言，则情况相反：极性基处于末端的表面活性剂，洗涤作用较好[47,48]。

对于有苯环的表面活性剂，亲水基在苯环上的位置，对表面活性剂的性质亦有与上相似的影响。例如，具有右面结构的表面活性剂，SO_3基相对于RCONH基的位置为邻位时，润湿性最好，为间位时次之，对位时最差。亦即，亲水基位于末端时润湿力最差[49]。



（R为碳氢链；X=Cl，OCH_3，OC_2H_5）

对于起泡性能，一般亦以极性基在碳氢链中部者为最佳。例如，在十五烷基硫酸钠盐中，SO_4基在中部的“15-8”化合物，比“15-6”、“15-4”及“15-2”等化合物的起泡力好（图10.8）；但要注意，此处的起泡性质与溶液浓度有关。自图10.8可以看出，当浓度小于0.005M时，这几种表面活性剂的起泡力次序恰好颠倒过来：“15-2”的起泡力最大，而“15-8”的起泡力最小。这一现象是与其水溶液的表面张力相应的。

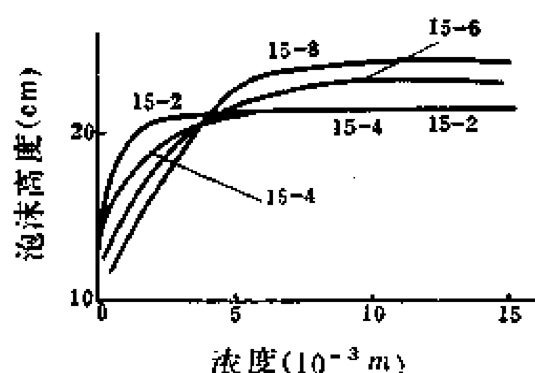


图10.8 十五烷基硫酸钠的起泡力

由环氧丙烷与环氧乙烷整体共聚而成的聚醚型非离子表面活性剂，因聚氧乙烯（亲水基）所在位置的不同，亦将导致聚醚性质上的差异。例如“Pluronic”表面活性剂，化学结构为



$$HO(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_cH$$

其聚氧乙烯链（亲水基）在两端（简称为EPE型）。如果聚氧乙

烯链位于中央，而聚氧丙烯链位于两端，则得



$$HO(C_3H_6O)_{a'}(C_2H_4O)_{b'}(C_3H_6O)_{c'}H$$

简称为 PEP 型。PEP 型聚醚与分子量相近而且聚氧乙烯含量相同的 EPE 型聚醚相比，则具有较低的浊点和更低的起泡能力（Pluronic 表面活性剂本来就是低泡型表面活性剂，而 PEP 型聚醚则更不易起泡）。在去污力方面，则二者的差别变化不定，无规律可循。

自单功能基引发剂合成的聚醚表面活性剂也有类似情况，二者的结构如下：



RPE型 $R-(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH$



REP型 $R-(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_mH$

R 为具有一活性氢（能与环氧乙烷、环氧丙烷反应的氢原子）的极性有机物残余基团(如$C_{12}H_{25}O$—基团)。REP 型化合物具有较低的浊点和更低的起泡力，去污力则变化不定。

表10.10 一些聚醚表面活性剂的性质

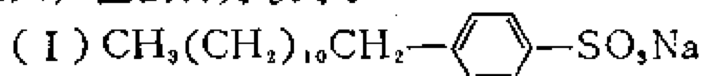
有活性氢的化合物	PEP(1)或REP(2) 氧丙烯分子量	PEP(1)或REP(2) 氧乙烯(%)	EPE(3)或RPE(4) 氧丙烯分子量	EPE(3)或RPE(4) 氧乙烯(%)	去炭污力 (60℃)	泡沫高度 (mm)	浊点 10%溶液 (℃)
乙二醇	(1)4018	33.0			284	15	13
丙二醇(1,2)			(3)4126	31.4	193	65	44
乙二醇	(1)2985	49.5			150	37	17
丙二醇(1,2)			(3)3200	49.5	243	>600	79
正丙醇	(2)3600	25.8			229	6	11.5
正丙醇			(4)3600	25.8	132	70	22
正己醇	(2)2800	32.6			216	30	7.2
正己醇			(4)2800	32.6	124	455	53
醋酸	(2)2600	32.8			187	9	12.5
醋酸			(4)2600	32.8	267	125	38.5

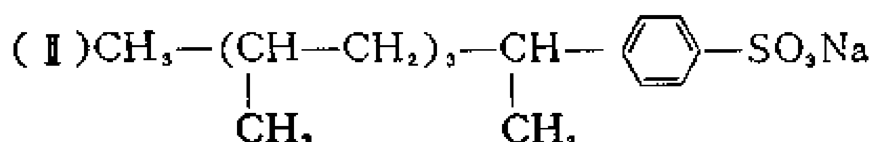
表 10.10 列出一些 EPE 型与 PEP 型聚醚、以及 RPE 型与 REP 型聚醚的性质比较，由此可清楚地看出上述特点（表中去炭污力的数字可用于相对比较，无绝对意义）[50]。

10.4 亲油基结构中分支的影响

如果表面活性剂的种类相同，分子大小相同，则一般有分支结构的表面活性剂具有较好的润湿、渗透性能。

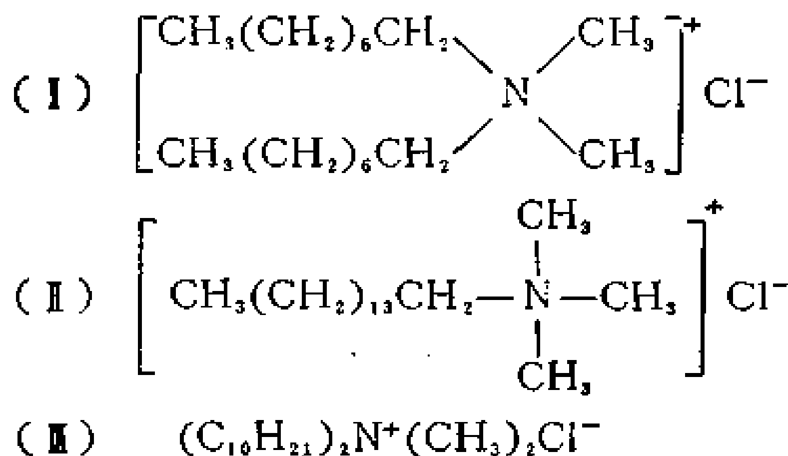
一般洗衣粉中，主要表面活性剂成分为烷基（相当大部分是十二烷基）苯磺酸钠。如将烷基部分分别为正十二烷基的（Ⅰ）与四聚丙烯基的（Ⅱ）相比，则后者为有分支结构，其润湿、渗透能力较大，但去污力较小。





又如琥珀酸二辛酯磺酸钠，辛基中有分支者与无分支者相比，虽然两者皆有相同的分子量，相同的亲水基以及数目完全相同的各种原子，可以说有相同的HLB值，但在性质上它们却表现出明显的差别：前者有更好的润湿、渗透力，cmc也比后者大（分别为0.0025M及0.00068M）。很明显，有分支者不易形成胶团，因而去污性能较差，而无分支者则反之。

再看季铵盐正离子表面活性剂的一些情况。氯化二正辛基二甲基铵（Ⅰ）的cmc为0.0266M，而同分子量的异构物——氯化正十五烷基三甲基铵（Ⅱ）的cmc则为0.0028M，比（Ⅰ）的cmc小得



（Ⅲ） $(C_{10}H_{21})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$

多，接近于碳原子数更多的氯化二正癸基二甲基铵（Ⅱ）的 cmc（约为0.0020M）。

实际上，上述支链结构对表面活性剂性质的影响与亲水基位置的影响相似。例如，前述的“15-8”型烷基硫酸钠，可以看作是正辛基硫酸钠的α-碳原子上再接上一正庚基的支链。因此，两种情况在本质上是相同的。

10.5 分子大小的影响

表面活性剂分子的大小对其性质的影响是比较显著的。在同一品种的表面活性剂中，随疏水基（亲油基）中碳原子数目的增加，其溶度、cmc 等皆有规律地减小，但在降低水的表面张力这一性质（表面活性）上，则有明显的增长。这就是表面活性剂同系物中碳氢链的增加（即分子增大）对性质的影响。这种影响也表现在润湿、乳化、分散、洗涤作用等性质上。一般的经验是：表面活性剂分子较小的，其润湿性、渗透作用比较好；分子较大的，其洗涤作用、分散作用等性能较为优良。

例如，在烷基硫酸钠类表面活性剂中，在洗涤性能方面，$C_{16}H_{33}SO_4Na > C_{14}H_{29}SO_4Na > C_{12}H_{25}SO_4Na$；但在润湿性能方面，则是$C_{12}H_{25}SO_4Na$最好（25℃时0.1%水溶液润湿纤维束的时间，$C_{12}$、$C_{14}$及$C_{16}$化合物分别为7.5、12及59秒[51,52]）。

在不同品种的表面活性剂中，大致也以分子量较大的洗涤力为较好。图 10.9[53]即示出两种非离子表面活性剂的去污力。可以看出，虽然它们的碳氢链不长，但却有比较好的洗涤能力。这种优良的洗涤性能，应归之于它们有相当长的聚氧乙烯链和相当大的分子量；就是碳氢链长较短的 $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{10}H$，其分子量也高达598，超过油酸钠及十五烷基苯磺酸钠甚多。因此，非离子表面活性剂（聚氧乙烯链型的）有比较好的洗涤作用，乳化作用及分散作用。

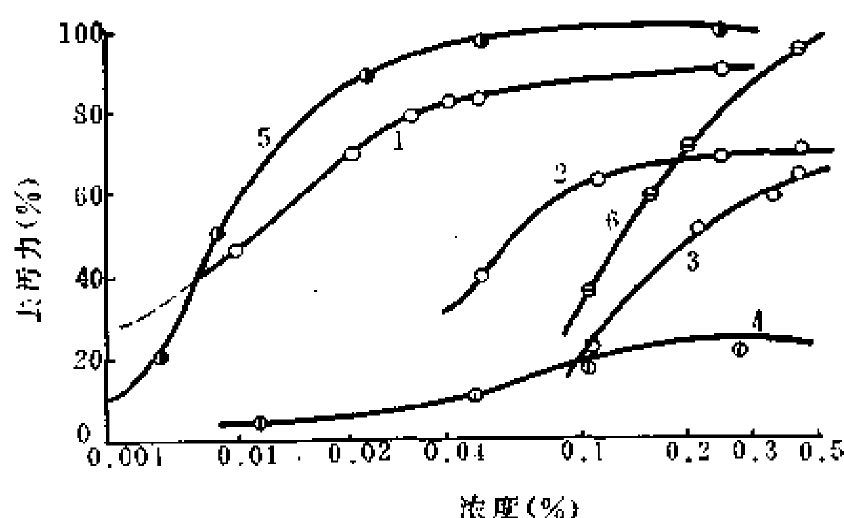
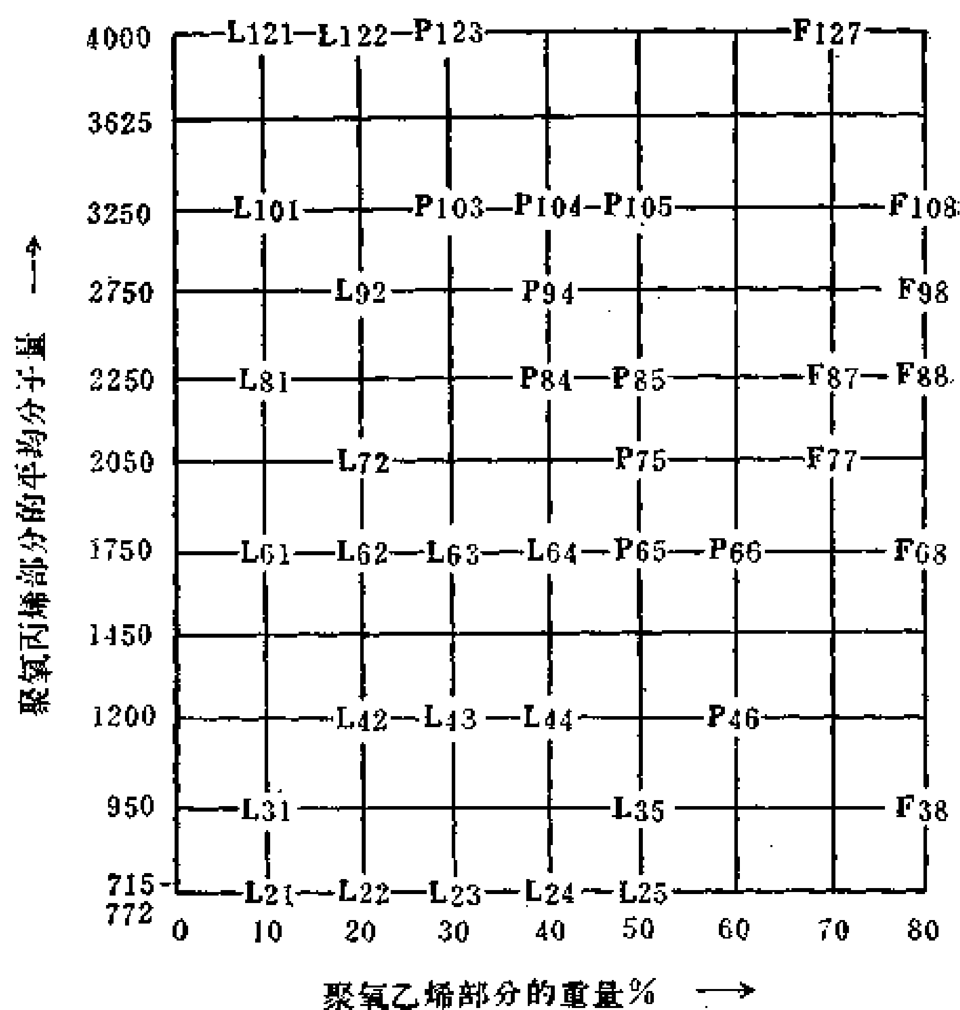


图10.9 各种表面活性剂溶液的去污力（清洗玻璃表面油污）
1.油酸钠；2.十五烷基苯磺酸钠；3.十二烷基苯磺酸钠；
4.十二烷基硫酸钠；　5.$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{10}H$；
6.$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{10}H$。

对于上述的离子表面活性剂，分子量的改变必然会引起分子中亲油、亲水平衡的破坏(也就是 HLB 值会有变化)，因而润湿、乳化起泡以及洗涤性能等也可能改变。对于非离子表面活性剂，则可能使其HLB 值不变（或改变甚小）而增、减分子量，再观察其各种性质，就能清楚地了解分子大小对性能的影响。

聚醚型表面活性剂[54](Pluronics) 在这种关系上表现得较为明显。以 Pluronics 的亲水性（即聚氧乙烯部分的百分重量）为横坐标，以分子量(以聚氧丙烯部分的平均分子量代表)为纵坐标，可作出 Pluronics 产品的网格图（图 10.10)。由图中可以清楚地看出各个 Pluronic 的分子量与亲水基的百分比（亲水性大小）的关系。图上字母与数字的组合符号(如L64）即为Pluronic的商品牌号，其中的字母代表商品形态（L为液体，P为糊状物，F为片状物)。同一纵行的化合物，分子量不同，但亲水基聚氧乙烯链的百分含量相同，故亲水性相近。自图中还可以看出，当分子大小不同时，即使亲水性相近，在性质上也表现出相当大的差异。



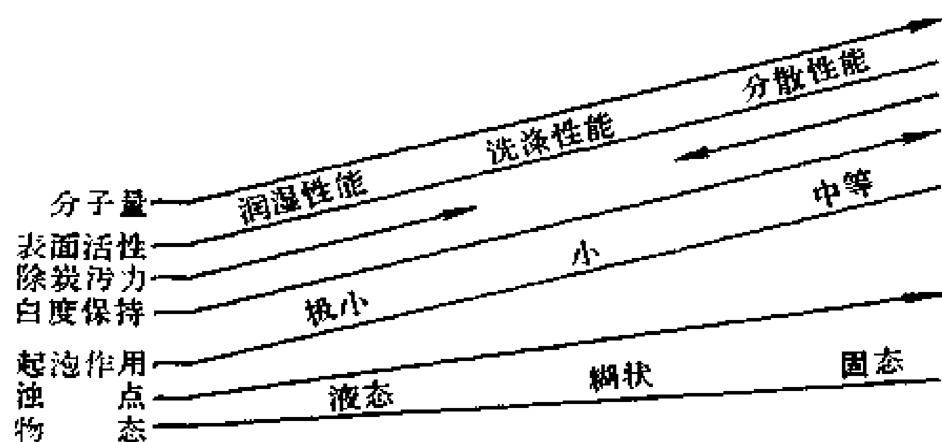


图10.10　Pluronics聚醚网格坐标图与各种性质

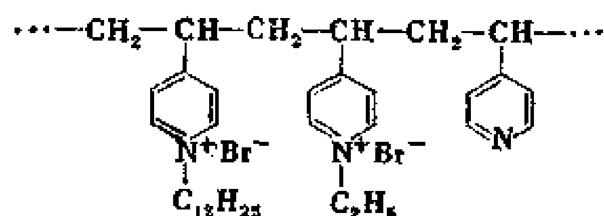
对于以聚氧乙烯链为亲水基的其它非离子表面活性剂，如脂肪醇聚氧乙烯醚$RO(C_2H_4O)_nH$，当亲油-亲水的比例（即HLB值）相近时，不同的分子大小就显示出明显的性质差异。表10.11

列出五组化合物，每组中的两个化合物都有相近的亲油-亲水平衡值（HLB值，自公式HLB≅$E/5$计算，E为聚氧乙烯部分的重量百分数，参阅10.2节），但它们水溶液的cmc值却很不一样，分子量大者cmc值小，因而其加溶作用、分散作用也强。此外，各组中分子量大的表面活性剂，具有较好的洗涤能力，而分子量较小者则有较好的润湿性能。

表10.11 脂肪醇聚氧乙烯醚的分子量与cmc

表面活性剂	HLB值	cmc(M)
$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_3H$	12.8	1.0×10^{-1}
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	12.5	8×10^{-5}
$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_6H$	13.4	7×10^{-2}
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	13.3	1.4×10^{-4}
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_3H$	11.3	7.5×10^{-3}
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_6H$	11.1	1×10^{-6}
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	14.3	1×10^{-2}
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{12}H$	14.2	2.3×10^{-6}
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_5H$	12.6	9×10^{-4}
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	12.5	8×10^{-5}

在分子大小对性质的影响这一问题上，高分子表面活性剂表现得更为突出。例如，乙烯吡啶所衍生出的聚皂（正离子性）以及其它类型的高分子聚皂类，它们的结构与其单体相似，故亲油-亲水性亦应相近，但由于它们分子大小相差极大，性质上亦就



表现出很大差异。就胶团形成这一性质而言，聚皂根本无所谓

cmc，在水溶液中的单个分子本身即已达胶团大小，无需分子间的缔合即可形成“胶团”，从而产生加溶作用；不像一般表面活性剂，要在一定浓度(cmc)以上才有明显的加溶作用。由于聚皂的分子很大，故其水溶液的粘度较大，对乳状液和悬浮液有良好的分散作用和悬浮防沉降作用，可用作保护胶体。但由于自身在水中容易形成胶团，很难被吸附于溶液表面（定向排列），不易降低溶液表面张力；同时，由于分子太大、扩散能力较差，故高分子表面活性剂的润湿、渗透性能不好。

高分子化合物对表面活性剂性质的影响，甚至表现在表面活性剂与水溶性高分子物质的混合溶液中。若在某些本身不具备显著表面活性的水溶性高分子物质（如聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮等）中，加入一般的离子表面活性剂，则此混合物将具有高分子表面活性剂的特征。例如，溶液没有明显的cmc，而是在一开始的低浓度就具有加溶作用；此外，粘度大也必然是此种混合溶液的特点。

高分子表面活性剂以及高分子与表面活性剂混合物的作用，是表面活性剂物理化学中有待于进一步开发的领域，尚须深入研究。

10.6 亲油基种类与性质的关系

表面活性剂的亲油基一般为长条状的碳氢链。但实际上，在“长条状”这一总性质下，亲油基具有千变万化的细致结构。这些不同的细致结构，必然又会对表面活性剂的一些性质发生影响。

根据一般实际应用情况，可以把亲油基大致分为以下几种：

(1)脂肪族烃基：如十二烷基（月桂基)、十六烷基、十八烯基（油基）等；

(2)芳香族烃基：如萘基、苯基、苯酚基等；

(3)脂肪烃芳香烃基：如十二烷基苯基、二丁基萘基、辛基

苯酚基等；

（4）环烃基：主要是环烷酸皂类中的环烷烃基，松香酸皂中的烃基亦属此类；

（5）亲油基中含有弱亲水基：如蓖麻油酸（一个OH基）、油酸丁酯及蓖麻油酸丁酯的硫酸化钠盐(—COO—基)、聚氧丙烯及聚氧丁烯（含醚键—O—）等；

（6）其它特殊亲油基：如全氟烷基或部分氟代烷基、硅氧烷基等。对于此类基团，"亲油"一词似应改为"疏水"更为恰当。因为此类基团，特别是全氟烷基，不但不亲油（油指一般碳氢化合物），反而有"疏油"的性质[55,31]。

除第(6)种外的上述各种亲油基，其亲油性的大小，大致可排成下列顺序：

脂肪族烷烃≥环烷烃>脂肪族烯烃>脂肪基芳香烃>芳香烃>带弱亲水基的烃基

若就疏水性而言，则全氟烃基及硅氧烷基比上述各种烃基皆优，而全氟烃基最好。因此，在表面活性的表现上，亦以氟表面活性剂为最高，硅氧烷表面活性剂次之，而一般碳氢链为亲油（疏水）基的表面活性剂又次之（在这类表面活性剂中，其次序排列则大致如前所示）。

在选择乳化剂进行油、水的乳化时，除考虑乳化剂的HLB值外，尚应考虑乳化剂亲油（疏水）基与油的亲合性与相容性。如果亲合性差，二者不甚相容，则表面活性剂分子容易脱离油相（即不易吸附于界面)。这时油珠往往容易失去保护膜，发生聚结而乳状液破坏。一般的经验是，疏水基与油分子的结构越相近，则亲合性与相容性越好。

因此，对矿物油（煤油之类）的乳化，以带脂肪族烃基或脂肪烃基芳香烃基的表面活性剂为宜；而对于染料或颜料的分散，则以带芳香族烃基较多的或带弱亲水基的表面活性剂为宜。

去污作用是润湿、渗透，乳化、分散、加溶等各种作用的综

合。乳化、分散作用往往占主要地位——去污，主要就是将污垢乳化、分散而除去。由于污垢中油的成分大多是脂肪族的（日常生活中遇到的大都是动、植物油——脂肪烃类），所以应挑选与其结构相似的表面活性剂，普通使用的肥皂及合成洗涤剂即属此类。如采用亲油基芳香性强的表面活性剂作为洗涤剂，则效果不好。例如，用“拉开”粉类短链烷基萘磺酸钠作为洗涤剂，则不能获得良好的去污效果。

乳化硅油，则以疏水基中含有硅氧烷基的有机硅表面活性剂最为有效[34]。此即上述规律——“结构越相近则亲合性与相容性越好”的应用实例。

此外，亲油基中带弱亲水基的表面活性剂，其显著特点是起泡力弱。这在工业生产中非常重要，因为泡沫往往带来很多工艺上的困难。这类表面活性剂有硫酸化油酸丁酯、蓖麻油酸丁酯等“红油”类的钠盐，它们皆为低泡性的润湿、渗透剂(染色助剂)。又如聚醚型表面活性剂，由于其亲油基为大分子量的聚氧丙烯链，含有很多醚键（—O—，弱亲水基），故为一种典型的低泡性表面活性剂，甚至还可用作消泡剂，在工业生产中得到广泛应用。

10.7 表面活性剂的生物降解

由于生产不断发展，工业用水大量增加，污水排出量也相应加大，天然水的污染和水的重新利用问题变得越来越严重。表面活性剂对环境的污染，主要靠自然界微生物对其分解而得以消除。表面活性剂被微生物分解（有机部分最后分解成为 H_2O 及 CO_2）的过程，即称为表面活性剂的生物降解。为了减轻以至消除环境污染，应该使用容易生物降解的表面活性剂。

什么样的表面活性剂比较容易生物降解？有关这方面的工作开展得还不够全面深入，普遍、细致的结论尚有待于进一步的研究。现时对日常应用较多的烷基苯磺酸钠的生物降解，研究得较

多，可以作为典型实例予以说明。总的说来，表面活性剂化学结构与生物降解性的关系是：(1)对于碳氢链疏水基，直链者较有分支者易于生物降解；(2)对于非离子表面活性剂中的聚氧乙烯链，则链越长者，越不易于生物降解。

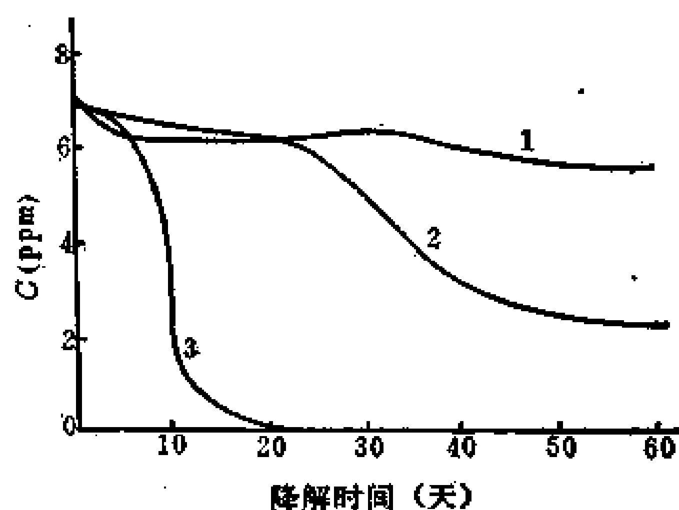
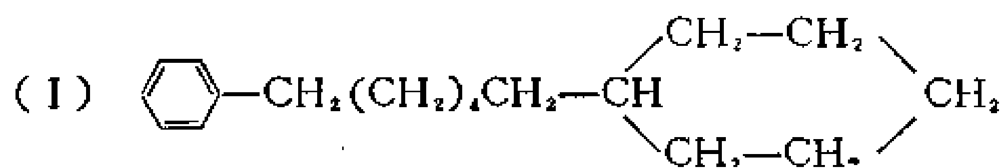
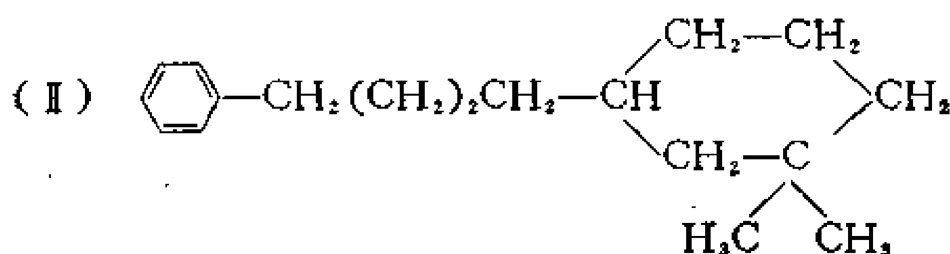


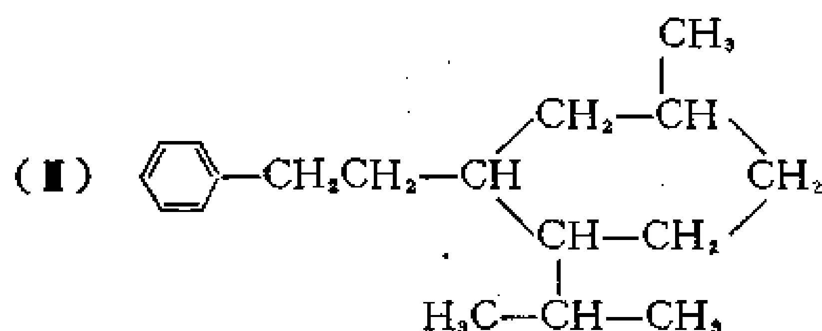
图10.11 烷基苯磺酸钠的生物降解
1. $(CH_3)_3C(CH_2)_7C_6H_4SO_3Na$;
2. $(CH_3)_2CH(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H)_3C_6H_4SO_3Na$;
3. $CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$。

以烷基苯磺酸钠类表面活性剂为例：其烷基中，端基为三甲基取代者最不易降解，有支链者次之，直链者最容易降解。图 10.11 示出此种情况。曲线 2 所表示的表面活性剂为四聚丙烯苯磺酸钠，是过去世界上产量最大的一种合成洗涤剂，由于不容易生物降解，而造成不易消除的污染，故近年来逐步为正构烷基苯磺酸钠所取代。自图 10.11 还可看出，表面活性剂的烷基上一有分支，则其生物降解性就远比直链烷基者差[56]。

曾用专门合成的化合物作过降解实验，亦有上述规律[56]。下列化合物中







化合物(Ⅰ)的磺酸盐比较容易生物降解，而(Ⅱ)及(Ⅲ)的磺酸盐则比较困难。

对于其它负离子表面活性剂，如烷基硫酸钠及烷烃磺酸钠(RSO_4Na及RSO_3Na)等，其生物降解亦存在上述相同规律。

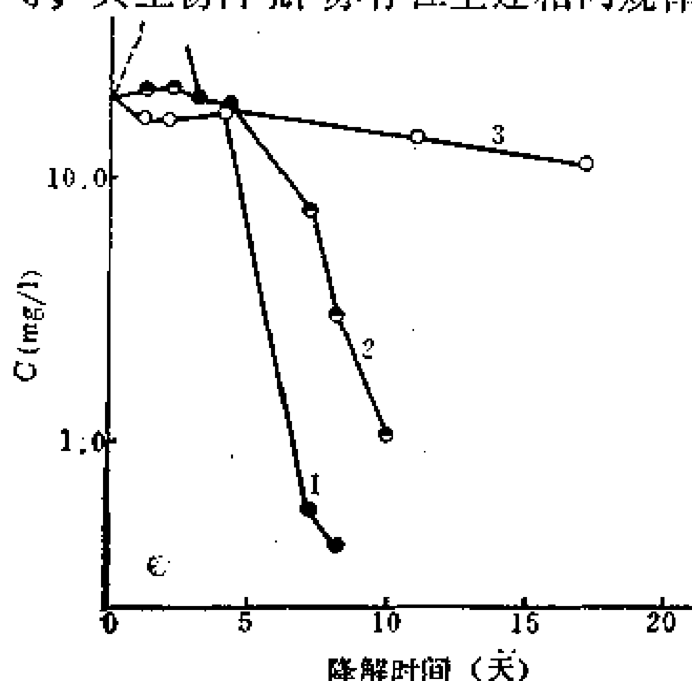


图10.12 辛基苯酚聚氧乙烯醚的生物降解
1.对位正辛基酚醚；2.邻位正辛基酚醚；
3.仲辛基酚醚（对位、邻位混合物）。

非离子表面活性剂的生物降解包括碳氢链及聚氧乙烯链两部分。碳氢基部分的降解规律，基本上与负离子表面活性剂相同，即有分支的碳氢链不易生物降解。如图 10.12 中所示情形[57]，直链的辛基苯酚聚氧乙烯醚的生物降解速度(曲线1、2)，显然要比支链的（曲线 3）大得多。几种壬基苯酚聚氧乙烯醚的生物降解也有类似结果，在图 10.13 中示出，图中曲线(1)为具有三聚丙烯结构，$—CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$ 的化合物；曲线(2)为具有各种直链壬基结构，$—CH(CH_3)(CH_2)_6CH_3$，$—CH(C_2H_5)(CH_2)_5CH_3$，$—CH(CH_2CH_2CH_3)(CH_2)_4CH_3$，$—CH(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$化合物的混合体；(3)为带$—CH(CH_3)(CH_2)_6CH_3$的

化合物。自图可以看出，烷基部分所带分支越多，则越不容易降解。曲线(4)及(5)为两种烷基醇聚氧乙烯醚的降解。很明显，聚氧乙烯链较长者(4)，降解较为困难。

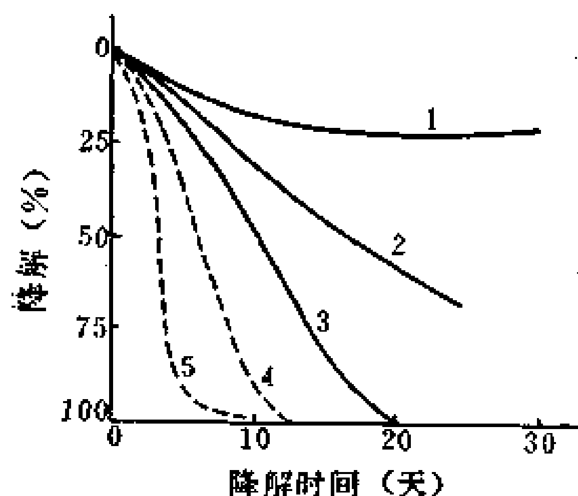


图10.13 壬基苯酚聚氧乙烯醚等物的生物降解

1.三聚丙烯苯酚醚($8C_2H_4O$)；
2.杂乱连接的直链壬基苯酚醚；
3.邻位-乙基-壬基苯酚醚；
4.$C_{11-15}H_{23-31}O(C_2H_4O)_9H$
5.$C_{12-15}H_{25-31}O(C_2H_4O)_6H$。

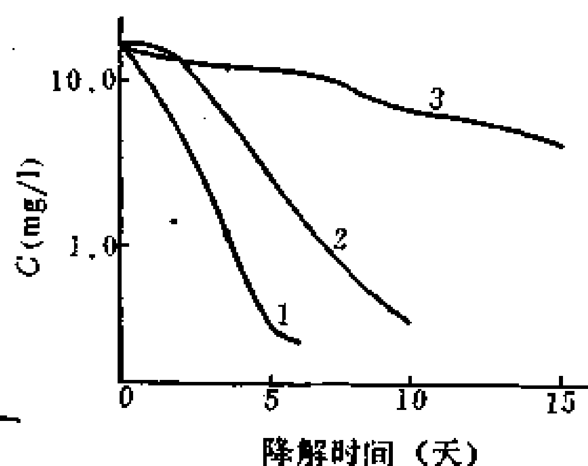


图10.14 脂肪醇聚氧乙烯醚的生物降解

1.$CH_3(CH_2)_{10}CH_2O(C_2H_4O)_8H$
2.$CH_3(CH_2)_7CHO(C_2H_4O)_8H$
　　$|$
　　$CH_2CH_2CH_3$
3.$CH_3(CH_2)_5CHO(C_2H_4O)_8H$
　　$|$
　　$CH_2(CH_2)_3CH_3$

脂肪醇聚氧乙烯醚的生物降解速度与结构的关系，示于图10.14中。

非离子表面活性剂的生物降解，还包括亲水基部分（一般即为聚氧乙烯链)。图 10.15 示出不同长短的聚氧乙烯链对正十二醇聚氧乙烯醚生物降解的影响。图中曲线表明，环氧乙烷单元数在10以下者，生物降解速度无明显差别；超过10后，则降解速度随链长增加而明显减缓。这一规律在烷基酚聚氧乙烯醚的降解中，亦同样存在。

有些情况表明，含芳香基的表面活性剂(如壬基酚醚类型)，其生物降解比仅有脂肪基的表面活性剂更困难，这从图10.13中，曲线(4)、(5)与曲线(2)、(3)的比较即可以清楚地看出来。此外，$C_{16}H_{33}SO_4Na$及$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)OSO_3Na$ 的完全降解只需要2—3

天，而$C_{12}H_{25}$—⟨⟩—SO_3Na的降解则需要 9 天。显然，这一差距也体现了上述规律。

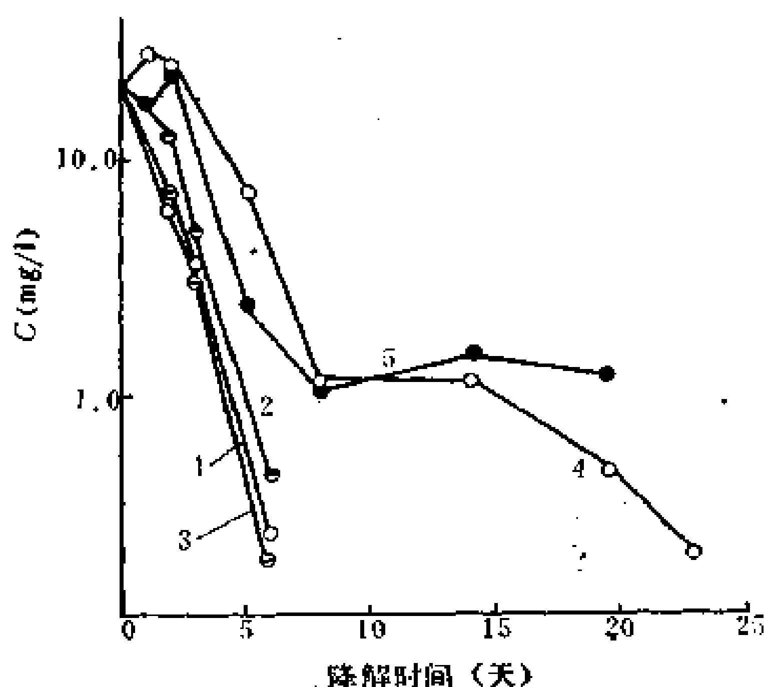


图10.15 正十二醇聚氧乙烯醚的生物降解
分子式为n-$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_mH$；其中$m$分别为：
1——6；2——8；3——10；4——20；5——30。

以臭氧(O_3)处理废水，往往有利于带有分支碳氢链表面活性剂的生物降解。例如C_9H_{19}—$C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$经O_3处理后，其降解速度为处理前的三倍[58]。

10.8 表面活性剂的其它一些性质

在这一节中，我们将简单介绍不同类型的表面活性剂在一些性质上所表现的差异。

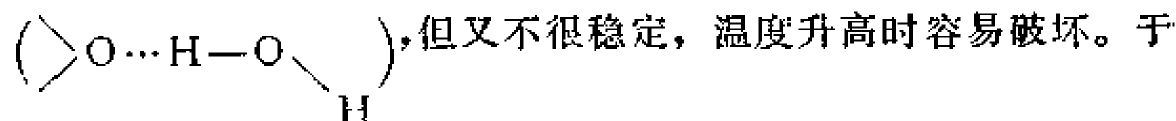
表面活性剂的分类，主要是根据亲水基的离子性。因此，性质上的差异也主要依亲水基离子性的不同而划分；就是说，此处所说的化学结构，主要指亲水基的离子性。下面讨论的一些性质是：溶度、化学稳定性、生物活性、纤维处理性质及抗静电性质等。前二种为一般物理化学性质、后二种则为生化性质和工业应

用上的性质。

1. 溶度

就表面活性剂在水中的溶度而言，其一般规律为：在一定温度下（例如室温），溶度随亲油基的相对增大而减小。

而溶度随温度变化的规律，则因表面活性剂类型不同而异。一般，离子表面活性剂的溶度随温度升高而加大，至一定温度以后，溶度增加很快（参看第四章），这一现象与无机盐相类似。非离子表面活性剂（特别是有聚氧乙烯链的表面活性剂）的情形则大不相同。它们一般在温度低时易与水混溶，温度升至一定高度后，则表面活性剂析出、分层（水在表面活性剂中的溶液与表面活性剂在水中的溶液两相共存）。我们称此析出、分层并发生浑浊的温度为该表面活性剂的浊点。非离子表面活性剂分子内的聚氧乙烯链中的醚键(—O—)结构，是造成这种异常的溶度性质的内在原因。链中的醚键氧原子容易与水分子缔合而形成氢键



$\left(>O\cdots H-O\begin{smallmatrix}\\ \diagdown\\ H\end{smallmatrix}\right)$，但又不很稳定，温度升高时容易破坏。于是，发生分层、析出而不溶的现象（这与某些醇、胺相似）。

在一般室温下，非离子型表面活性剂的溶度最大（与水混溶），离子型的较小。而在离子表面活性剂中，当碳氢链长相同时，季铵盐类正离子表面活性剂的溶度较大；两性表面活性剂中，亦以正离子部分为季铵盐的溶度为大。

对于混合型表面活性剂，则可自其所导出的亲水基对溶度的影响来推测其溶度。例如 $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_nSO_4Na$，可预测其溶度随 n 值之增加而变大。事实亦正是如此：$C_{16}H_{33}SO_4Na$ 溶度突增的温度约为45℃，而 $n=1$、2、3、4 时各表面活性剂的溶度突升点，则分别为36、24、19及1℃。

2. 化学稳定性

从实际应用的角度出发，首先考虑酸、碱及盐的作用。

(1)酸、碱的作用

一般负离子表面活性剂在强酸溶液中不稳定，但在碱性液中甚为稳定。在强酸作用下，羧酸皂易析出自由羧酸，硫酸脂盐则容易水解，磺酸盐则在酸、碱液中均比较稳定。

有机胺的无机酸盐在碱液中不稳定，易析出自由胺，但比较耐酸；季铵盐则在酸、碱液中都较为稳定。

除羧酸的聚乙二醇酯（或环氧乙烷加成物）外，一般非离子表面活性剂，不仅能稳定存在于酸、碱液中，甚至还能耐较高浓度的酸和碱。

两性表面活性剂，一般容易随 pH 的不同而改变性质。在一定的 pH（等电点）时，容易生成沉淀，但分子中有季铵离子者则不会析出沉淀。

在所有类型的表面活性剂分子中，凡具有酯结构者（如$—COOCH_3$或$—COOCH_2—$），则在强酸、强碱溶液中都容易发生水解。

（2）无机盐的作用

无机盐比较容易使离子表面活性剂自溶液中盐析出来；非离子及两性表面活性剂则比较不易析出。

多价金属离子对负离子表面活性剂影响较大，易与有机离子（酸根）作用形成不溶或溶度较小的盐（羧酸皂即为明显例证：Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}等与之作用而生沉淀）。不沉淀者则往往能提高表面活性剂的表面活性。

无机盐对非离子及两性表面活性剂的作用甚小。有时，这两种表面活性剂甚至可溶于浓盐、浓碱液中，而且与其它表面活性剂有良好的相容性[59]。

除上述酸、碱、盐的作用外，还有表面活性剂本身的热稳定性及抗氧化性等。总括而言，一般以离子型中的磺酸盐类（$R—SO_3^-$）和非离子型中的聚氧乙烯醚类为最稳定。其原因，主要在于这些化合物分子中的 C—S 键及醚键比较稳定，不易破坏。若考虑到C—H键及C—C键的稳定性，则全氟碳链稳定性最高。因

此，碳氟链表面活性剂（如$C_8F_{17}SO_3K$，$C_6F_{13}OC_2F_4SO_3K$等）可作为防铬雾剂用于铬电镀槽的铬酸液中，而不会破坏[60]。

3．生物活性[61,19]

表面活性剂的生物活性包括两方面：毒性及杀菌力。两者基本上是相应的，即毒性小者杀菌力弱，毒性大者杀菌力强。

正离子表面活性剂，特别是季铵盐类的，是有名的杀菌剂，但同时对生物也有较大的毒性；非离子表面活性剂毒性小，有的甚至无毒，但其杀菌力相应也弱；负离子表面活性剂的毒性与杀菌力则介乎前二者之间。

此处所说的毒性，是指口服或注射试验后的结果。就口服毒性而言，季胺盐正离子表面活性剂的半致死量（即毒死一半受试动物所需的最小剂量），约为0.05—0.5克/公斤体重。一般的负离子表面活性剂，其半致死量约为2—8克/公斤体重。毒性小的非离子表面活性剂，则半致死量可达50克/公斤体重以上。毒性较大的烷基苯酚聚氧乙烯醚，其半致死量在5克/公斤体重左右。静脉注射的半致死量要小得多，一般只有口服量的1/20。

表面活性剂分子中含有芳香基者，毒性较大。聚氧乙烯链型的非离子表面活性剂，其毒性似乎是以链长者居大。

表面活性剂对皮肤的刺激和对粘膜的损伤，与其毒性大体相似，正离子型的作用大大超过负离子及非离子型。总的说来，长的直链产品，其刺激性比短的直链和有支链的小。如脂肪醇硫酸酯盐中，碳原子数小于12者刺激性较大，12以上者则刺激性小。合成洗涤剂（如烷基硫酸钠和烷基苯磺酸钠）的刺激性比脂肪酸皂大。硫酸化油和酯以及非离子表面活性剂，则比较温和。非离子型之中，又以脂肪酸酯类，例如$RCOO(C_2H_4O)_nH$，$RCOOCH_2—CH(OH)CH_2OH$，Spans以及Tweens等的作用为更温和。Pluronics聚醚型表面活性剂也属刺激性很小的一类。

非离子表面活性剂的毒性虽然不大，但往往能污染水域、杀害鱼类。有的试验结果表明，烷基酚聚氧乙烯醚在水中的浓度为

几个ppm时，即达到某些鱼类的半致死量。由此可见，表面活性剂对水的污染问题值得深刻注意。

在表面活性剂中，由于正离子表面活性剂（特别是季铵盐）有较强的杀菌力，故广泛地用作消毒、灭菌剂，也用作防霉剂。正离子表面活性剂的杀菌力，一般常达苯酚的一百倍以上。如表面活性剂 $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl^-$（“新洁尔灭”一类），其杀菌力为苯酚的 150—300 倍，类似的还有 $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ 和 $C_{16}H_{33}(NC_5H_5)^+Cl^-$。正离子表面活性剂还有突出的防霉作用，其效力和苯酚相近。

某些两性表面活性剂也具有较高的杀菌、消毒作用。以 $(C_8H_{17})_2NC_2H_4NHCH_2COOH$（“Tego”）的盐，以及 $C_{12}H_{25}$—$NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2COOH \cdot HCl$（“Teoquil 51”）为例：它们的特点是刺激性比季铵盐小，有些化合物甚至可以和肥皂等一类负离子表面活性剂一起使用，而不致降低杀菌效力。

4. 纤维柔软、平滑作用和抗静电性[32]

这是表面活性剂在纺织工业中的两种应用性质，为表面活性剂基本性质（界面吸附、胶团形成、润湿、起泡、乳化等）以外的特殊性质，但与表面活性剂的“两亲分子”结构和基本性质有一定的联系。

纤维的柔软平滑剂，即为具有减小纤维表面摩擦系数能力的物质。其中，大部分是表面活性剂。选择柔软平滑剂的种类，往往要根据纤维品种及其工艺性质决定。纤维从原料到制成纺织品的整个工艺过程，包括许多工序，对降低纤维摩擦系数的要求各不相同。大致说来，纺纱、抽丝、编织等高速运动操作阶段，要求降低动摩擦系数；而在纺织品的最后整理阶段，为了使纺织品柔软、手感良好，则要求静摩擦系数降低。因此，表面活性剂在此起润滑剂的作用。

与机械润滑相似，希望润滑剂分子能在固体表面上定向紧密排列，形成保护层，使固体之间隔开一层“油”（定向排列的、摩

擦系数小的碳氢链层），以避免直接接触从而降低摩擦。因此，要求表面活性剂分子的亲油基为直链的脂肪族烃基（如正十六烷基、正十八烷基等），而有支链（如四聚丙烯类）或芳香基结构的，不易定向，也不能很紧密地排列，不适于作柔软、平滑剂。

表面活性剂的亲水基，其品种和性质差别很大，需要作具体分析，不能一概而论。一般经验规律是：矿物油降低动摩擦系数效果最好，高级醇、聚氧乙烯化的非离子表面活性剂次之，负离子表面活性剂再其次，多元醇型非离子表面活性剂（如甘油脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯及失水山梨醇脂肪酸酯等）较差，正离子表面活性剂最差。但对于降低静摩擦系数来说，其效果恰与上述顺序相反。可见，纤维纺织品的柔软、平滑剂主要是表面活性剂；而要求降低纺纱、抽丝等操作的动摩擦系数时，主要应采用矿物油、植物油及高级醇等油剂。

在纤维的抗静电剂之中，表面活性剂占绝大多数。我们知道，纤维加工工艺不仅要求有抗静电性，还需要有较好的平滑性能。在平滑的纤维表面上，摩擦系数较低，静电的产生也就比较困难。选择适当的表面活性剂，能同时达到上述要求。

离子型表面活性剂具有良好的抗静电效果，非离子型则较差。造成这一情况，主要是由于表面活性剂存在于纤维表面，并在其上形成容易吸收湿气的膜。而离子表面活性剂本身就是离子，又增加了此吸湿表面层的导电性，因而易使生成的静电散开，不致积累太多而发生放电。

一般用作抗静电剂的表面活性剂，主要有下列几类：（1）离子型的——RSO_4Na（主要是高级醇硫酸酯盐及磺化油等，包括RSO_3Na在内），$RO(C_2H_4O)_nSO_3Na$，$ROPO_3Na_2$，$(RO)_2PO_2Na$，$RO(C_2H_4O)_nPO_3Na_2$，$[RO(C_2H_4O)_n]_2PO_2Na$，$RR_1R_2R_3N^+X^-$（季铵盐）以及两性表面活性剂等；（2）非离子型的——$RO(C_2H_4O)_nH$，$RCOO(C_2H_4O)_nH$及多元醇脂肪酸酯等。

在这些表面活性剂中，季铵盐型正离子表面活性剂的抗静电

效果比较突出，它们同时也是比较好的纺织品柔软、平滑剂。表10.12中列出一些不同品种表面活性剂的抗静电效果（以纤维的电阻降低表示）。

表10.12　各种表面活性剂的抗静电效果(Ω)

表面活性剂	涤纶	尼龙	腈纶	醋酸纤维
无	$>10^{10}$	7×10^{10}	$>10^{10}$	$>10^{10}$
$ROSO_3Na$（Ⅰ）	2×10^{6}	7×10^{7}	2×10^{8}	5×10^{7}
烷基磷酸酯有机胺盐（Ⅱ）	6×10^{6}	5×10^{8}	5×10^{6}	1×10^{8}
$RR_1R_2R_3N^+\cdot X^-$（Ⅲ）	9×10^{6}	8×10^{7}	4×10^{6}	8×10^{7}
$RCOO(C_2H_4O)_nH$（Ⅳ）	5×10^{7}	8×10^{9}	2×10^{7}	6×10^{9}
多元醇脂肪酸酯（Ⅴ）	2×10^{9}	5×10^{10}	5×10^{8}	8×10^{9}

（20℃，65%相对湿度下，含表面活性剂0.2%时，测定布样上下表面之间的电阻。）

从表中数据看出，前三种表面活性剂的抗静电效果比较突出，多元醇型非离子表面活性剂的效果最差。表中仅列出部分纤维品种，并未包括棉、羊毛等天然纤维和粘胶纤维。在通常情况下，棉及粘胶纤维不易产生静电；而采取空气调节（高湿度）等措施，对于解决羊毛纤维的静电问题是行之有效的。

参 考 文 献

[1] W. Kling, H. Lange, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity*, **1**, 295, Butterworth, London (1957).
[2] M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", John-Wiley & Sons, New York (1978).
[3] W. Greiss, Fette, *Seifen, Anstrichm.*, **57**, 24, 168, 236 (1955).
[4] H. Lange, *Kolloid-Z.* **201**, 131 (1965).
[5] M. J. Schick, *J. Colloid Sci.*, **17**, 801 (1962).
[6] E. H. Crook, D. B. Fordyce, G. F. Trebbi, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1987 (1963).
[7] M. J. Schick, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1325 (1962).
[8] P. H. Elworthy, C. B. MacFarlane, *J. Pharm. Pharmacol.*, **14**, 100 (1962).
[9] M. J. Schwuger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 167 (1971).
[10] 赵国玺，孔渝华，高等学校自然科学学报，化学·化工版， 1964, No. 3, 221.
[11] E. E. Dreger, G. I. Keim, G. D. Miles, L. Shedlovsky, *IEC*, **36**, 610 (1944).
[12] G. D. Miles, L. Shedlovsky, *J. Phys. Chem.*, **49**, 71 (1945).
[13] R. H. Elworthy, K. J. Mysels, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 331 (1966).
[14] M. J. Rosen, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 399 (1969).
[15] J. E. Bujake, E. D. Goddard, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 190 (1965).
[16] H. Lange, *Proc. 4th Intern. Congr. Surface Active Substances*, **2**, 497, Brussels, Belgium, September, 1964.
[17] R. L. Venable, R. V. Nauman, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3498 (1964).
[18] 赵国玺，程玉珍，欧进国，田丙申，黄智民，化学学报， **38**, 409 (1980).
[19] C. A. Lawrence, in "Cationic Surfactants", chapter 14; R. A. Cutler, H. P. Drobeck, in "Cationic Surfactants", chapter 15, E. Jungermann, ed., Marcel Dekker, New York (1970).
[20] J. M. Corkill, J. F. Goodman, C. R. Ogden, J. R. Tate, *Proc. Roy. Soc.*, **273A**, 84 (1963).
[21] M. J. Rosen, D. Friedman, M. Gross, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3219 (1964).
[22] J. A. Caskey, W. B. Barlage, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 46 (1971).
[23] 华西苑，赵国玺，化学学报， **30**, 441 (1964).
[24] 朱震和，北京大学化学系毕业论文 (1963).
[25] P. H. Elworthy, A. T. Florence, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **195**, 23 (1964).
[26] J. M. Corkill, J. F. Goodman, S. P. Harrold, *Trans. Faraday*

Soc., **60**, 202 (1964); J. E. Carless, R. A. Challis, B. A. Mulley, *J. Colloid Sci.*, **19**, 201 (1964).
[27] W. Greiss, Fette, Seifen, *Anstrichm.*, **57**, 24, 168, 236 (1955).
[28] K. Shinoda, M. Hato, T. Hayashi, *J. Phys. Chem.*, **76**, 909 (1972).
[29] Л. А. Шиц, Л. В. Дихтиевская, С. П. Круковский, Л. В. Чередниченко, В. А. Пономаренко, *КЖ*, **38** (5), 1130 (1976).
[30] 朱珧瑶，赵国玺，化学学报， **40**, 588 (1982).
[31] 朱珧瑶，赵国玺，化学学报， **39**, 493 (1981).
[32] 矶田孝一， "表面活性剂"，天津市轻工业化学研究所译，北京轻工业出版社 (1973).
[33] B. Kanner, W. G. Reid, I. H. Peterson, IEC, *Prod. Res. Develop.*, 6, 88 (1967).
[34] P. Becher, "Emulsion, Theory and Practice", 2nd ed., chapter 6, Reinhold, New York (1965).
[35] J. T. Davies, E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", 2nd ed., chapter 8, Academic Press, New York (1963).
[36] I. J. Lin, in "Colloid and Interface Science", M. Kerker, ed., Vol. 2, p. 431, Academic Press, New York (1977).
[37] I. J. Lin, L. Marzsall, *Tenside*, **15**, 243 (1978).
[38] J. Boyd, C. Parkinson, P. Sherman, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 359 (1972).
[39] K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964); *J. Colloid Sci.*, **20**, 93 (1965).
[40] K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969).
[41] T. Mitsui, Y. Machida, F. Harusawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3044 (1970).
[42] K. Shinoda, H. Saito, H. Arai, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 396 (1967).
[43] H. Arai, K. Shinoda *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 396 (1967).
[44] J. A. Komor, J. P. G. Beiswanger, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 435 (1966).
[45] A. J. Stirton, R. G. Bistline, J. K. Weil, W. C. Ault, E. W. Maurer, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 128 (1962).
[46] A. J. Stirton, R. G. Bistline, J. K. Weil, W. C. Ault, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 55, (1962).
[47] E. Götte, M. J. Schwuger, *Tenside*, **6**, 131 (1969).
[48] H. Kölbel, P. Kuhn, *Angew.*, *Chem.*, **71**, 211 (1959).
[49] F. W. Gray, I. J. Krems, J. F. Gerecht, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **49**, 998 (1965).
[50] I. Schmolka, in "Nonionic Surfactants", chapter 10, M. J. Schick, ed., Marcel Dekker, New York (1967).
[51] J. K. Weil, A. J. Stirton, R. G. Bistline, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 444 (1954).

[52] J. K. Weil, A. J. Stirton, R. G. Bistline, W. C. Ault, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 679 (1960).
[53] J. C. Harris, in "Nonionic Surfactants", chapter 20, M. J. Schick, ed., Marcel Dekker, New York (1967).
[54] L. G. Lundsted, I. R. Schmolka, in "Block and Graft Copolymerization", Vol. 2, chapter 1 and 2, R. J. Ceresa, ed., John-Wiley & Sons. London (1976).
[55] P. Mukerjee, K. J. Mysels, in "Colloidal Dispersions and Micellar Behavior," K. L. Mittal, ed., p. 239, ACS, Washington, D. C., (1975).
[56] R. D. Swisher, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 648 (1963).
[57] M. J. Schick, in "Nonionic Surfactants", chapter 29, M. J. Schick, ed., Marcel Dekker, New York (1967).
[58] N. Narkis, M. Schneider-Rotel, *C. A.*, 93, 244806 (1980).
[59] W. Black, in "Recent Progress in Surface Science", Vol. 1, chapter 6, J. F. Danielli et al., ed., Academic Press, New York (1964).
[60] 上海光明电镀厂，中国科学院上海有机化学研究所，江苏省泰州电化厂，化学学报，35, 209 (1977).
[61] A. M. Schwartz, J. W. Perry, J. Berch, "Surface Active Agents", Vol. 2, chapter 7, 2nd ed., R. Krieger Publ. Co., Huntington, New York (1977).